

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年6月21日 (21.06.2001)

PCT

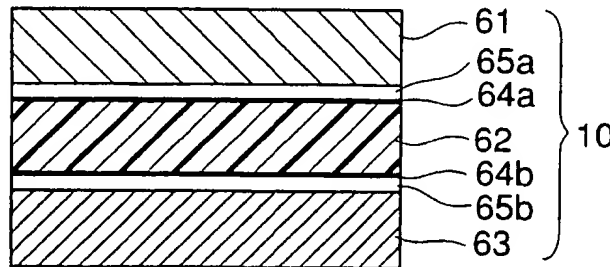
(10) 国際公開番号
WO 01/45183 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 2/02 特願2000/37676 2000年2月16日 (16.02.2000) JP
特願2000/73013 2000年3月15日 (15.03.2000) JP
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08959 特願2000/73842 2000年3月16日 (16.03.2000) JP
特願2000/74045 2000年3月16日 (16.03.2000) JP
(22) 国際出願日: 2000年12月18日 (18.12.2000)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願平 11/358229 1999年12月17日 (17.12.1999) JP
特願2000/11402 2000年1月20日 (20.01.2000) JP
特願2000/11422 2000年1月20日 (20.01.2000) JP
特願2000/37598 2000年2月16日 (16.02.2000) JP
特願2000/37637 2000年2月16日 (16.02.2000) JP
特願2000/37658 2000年2月16日 (16.02.2000) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 Tokyo (JP).
(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山下孝典 (YAMASHITA, Takanori) [JP/JP]. 奥下正隆 (OKUSHITA, Masataka) [JP/JP]. 山田一樹 (YAMADA, Kazuki) [JP/JP]. 山下力也 (YAMASHITA, Rikiya) [JP/JP]. 宮間 洋 (MIYAMA, Hiroshi) [JP/JP]. 望月洋一 (MOCHIZUKI, Youichi) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: PACKAGING MATERIAL FOR POLYMER CELL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリマー電池用包装材料およびその製造方法



(65b), respectively.

(57) 要約:

(57) Abstract: A packaging material for a polymer cell for packaging a polymer cell which comprises a substrate layer (61), an aluminum layer (62), chemically converted layers (64a, 64b) formed on both the sides of the aluminum layer (62), and an inner most layer (63), wherein the chemically converted layers (64a, 64b) are formed on both the sides of the aluminum layer (62) through a chromium phosphate treatment and the chemically converted layers (64a, 64b) formed on the aluminum layer (62) are adhered to the substrate layer (61) and the inner most layer (63) by adhesives (65a) and

ポリマー電池を包装するポリマー電池用包装材料は少なくとも基材層61と、アルミニウム層62と、アルミニウム層62の両面に設けられた化成処理層64a, 64bと、最内層63とを備えている。アルミニウム層62の両面に設けられた化成処理層64a, 64bは、リン酸クロメート処理により形成されている。アルミニウム層62の化成処理層64a, 64bは、基材層61および最内層63と、各々接着剤65a, 65bにより接着されている。

WO 01/45183 A1



(74) 代理人: 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.); 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP). 添付公開書類: 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PC7ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポリマー電池用包装材料およびその製造方法技術分野

本発明は、防湿性、耐内容物性及び成形性を有する、固体有機電解質（高分子ポリマー電解質）を持つポリマー電池用包装材料及びその製造方法に関する。

背景技術

ポリマー電池とは、リチウム２次電池ともいわれ、高分子ポリマー電解質を持ち、リチウムイオンの移動で電流を発生する電池であって、正極・負極活物質が高分子ポリマーからなるものを含むものである。

リチウム２次電池の構成は、正極集電材（アルミニウム、ニッケル）／正極活性物質層（金属酸化物、カーボンブラック、金属硫化物、電解液、ポリアクリロニトリル等の高分子正極材料）／電解質層（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、炭酸ジメチル、エチレンメチルカーボネート等のカーボネート系電解液リチウム塩からなる無機固体電解質、ゲル電解質）／負極活性物質（リチウム金属、合金、カーボン、電解液、ポリアクリロニトリル等の高分子負極材料）／負極集電材（銅、ニッケル、ステンレス）及びそれらを包装する外装体からなる。

ポリマー電池の用途としては、パソコン、携帯端末装置（携帯電話、PDA等）、ビデオカメラ、電気自動車、エネルギー貯蔵用蓄電池、ロボット、衛星等に用いられる。

前記ポリマー電池の外装体としては、金属をプレス加工して円筒状または直方体状に容器化した金属製缶、あるいは、基材層／アルミニウム／シーラント層から構成される積層体を袋状にしたものが用いられていた。

しかるに、ポリマー電池の外装体として、次のような問題があった。金属製缶においては、容器外壁がリジッドであるため、電池自体の形状が決められてしまう。そのため、ハード側を電池に合わせる設計をするため、該電池の用いるハードの寸法が電池により決定されてしまい形状の自由度が少なくなる。

そこで、積層体を袋状にしてポリマー電池本体を収納するパウチタイプまたは、前記積層体をプレス成形して凹部を形成し、該凹部にポリマー電池を収納するエンボスタイプが開発されている。エンボスタイプは、パウチタイプと比較して、よりコンパクトな包装が得られる。いずれのタイプの外装体であっても、ポリマー電池としての防湿性あるいは耐突き刺し性等の強度、絶縁性等は、ポリマー電池の外装体として欠かせないものであるが、エンボスタイプとする場合には、用いられる積層体としては、さらにプレス成形における適性が重要である。

例えば、エンボスタイプのポリマー電池用包装材料として、具体的には、ナイロン、接着層、アルミニウム、接着層、キャストポリプロピレンからなる積層体を挙げることができる。そして、前記接着層が、安定して接着強度の大きい接着が得られるドライラミネート法を用いても、エンボス成形の際、ポリマー電池を包装材料に収納してその周縁部をヒートシールする際に、ナイロンとアルミニウムとの間においてデラミネーションが発生することがあった。また、ポリマー電池の電解質成分と水分との反応により生成するフッ化水素によりアルミニウムとキャストポリプロピレンとの間においてもデラミネーションが発生することがあった。

発明の開示

本発明の目的は、ポリマー電池の保護物性ととも、成形加工性に優れたポリマー電池用包装材料及びその製造方法を提供することである。

本発明は、ポリマー電池を包装するポリマー電池用包装材料において、少なくとも基材層と、アルミニウムと、化成処理層と、最内層とを備え、最内層は単一層からなることを特徴とするポリマー電池用包装材料である。

本発明は、ポリマー電池を包装するポリマー電池用包装材料において、少なくとも 基材層と、アルミニウムと、化成処理層と、最内層とを備え、最内層は接着樹脂層と最内樹脂層とからなることを特徴とするポリマー電池用包装材料である。

本発明は、アルミニウムの片面に化成処理を施す工程と、基材とアルミニウムの前記化成処理を施さない面とをドライラミネートする工程と、アルミニウムの前記化成処理を施した面に最内層を形成する樹脂を押出し法により形成するとと

もに、該押出樹脂の溶融膜のアルミニウム側の面をオゾン処理しながら積層する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法である。

本発明は、アルミニウムの片面に化成処理を施す工程と、基材とアルミニウムの前記化成処理を施さない面とをドライラミネートする工程と、アルミニウムの前記化成処理を施した面に接着樹脂層と最内樹脂層とを共押出しして、溶融膜とした接着樹脂層のアルミニウム面側のオゾン処理しながら積層する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法である。

本発明は、アルミニウムの片面に化成処理を施す工程と、基材とアルミニウムの前記化成処理を施さない面とをドライラミネートする工程と、アルミニウムの前記化成処理を施した面に接着樹脂層を押出して、最内樹脂層となるフィルムをサンドイッチラミネートするとともに、接着樹脂層の溶融膜のアルミニウム側の面をオゾン処理しながら積層する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法である。

本発明は、少なくとも基材層、アルミニウム、化成処理層、および最内層を順次積層する工程を備え、最内層がポリエチレン系樹脂であることを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法である。

本発明は、アルミニウムの両面に化成処理を施す工程と、基材と化成処理を施したアルミニウムの一方の面とをドライラミネートする工程と、化成処理を施したアルミニウムの他の面に最内層を形成する樹脂を押出し法により形成するとともに、該押出樹脂の溶融膜のアルミニウム側の面をオゾン処理しながら積層する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法である。

本発明は、アルミニウムの両面に化成処理を施す工程と、基材と前記化成処理を施したアルミニウムの一方の面とをドライラミネートする工程と、前記化成処理を施したアルミニウムの他の面に接着樹脂層と最内樹脂層とを共押出しして溶融膜とした接着樹脂層のアルミニウム面側の面をオゾン処理しながら積層する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法である。

本発明は、アルミニウムの両面に化成処理を施す工程と、基材と化成処理を施したアルミニウムの一方の面とをドライラミネートする工程と、前記化成処理を施したアルミニウムの他の面に接着樹脂層を押出して、最内層となるフィルムを

サンドイッチラミネートするとともに、接着樹脂の溶融膜のアルミニウム側の面をオゾン処理しながら積層する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法である。

本発明は、アルミニウムの少なくとも一面に化成処理を施す工程と、基材とアルミニウム的一方の面とをドライラミネートする工程と、前記化成処理を施したアルミニウムの他の面に接着樹脂層、最内樹脂層を共押出し製膜して積層体とする工程と、得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂層が、その軟化点以上になる条件で加熱する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法である。

本発明は、アルミニウムの少なくとも一面に化成処理を施す工程と、基材とアルミニウム的一方の面とをドライラミネートする工程と、前記化成処理を施したアルミニウムの他の面に、ポリプロピレンフィルムを酸変性PP樹脂を接着樹脂層として、サンドイッチラミネート法によりラミネートして積層体を作製する工程と、得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂層がその軟化点以上になる条件に加熱する工程と、を備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法である。

本発明は、アルミニウムの少なくとも片面に化成処理を施す工程と、基材と前記アルミニウム的一方の面とをドライラミネートする工程と、前記化成処理を施したアルミニウムの他の面に、酸変性ポリエチレン樹脂とポリエチレン樹脂とを共押出しして積層体を形成する工程と、積層体を後加熱により、前記酸変性ポリエチレン樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法である。

本発明は、アルミニウムの少なくとも一面に化成処理を施す工程と、基材と前記アルミニウム的一方の面とをドライラミネートする工程と、前記化成処理を施したアルミニウムの他の面に、ポリエチレンフィルムを酸変性ポリエチレン樹脂を接着樹脂として、サンドイッチラミネート法によりラミネートして積層体を作製する工程と、得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱する工程と、を備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法である。

本発明は、アルミニウムの少なくとも一面に化成処理を施す工程と、基材と前記アルミニウムの一方向の面とをドライラミネートする工程と、前記化成処理を施したアルミニウムの他の面に、酸変性ポリプロピレンからなる接着樹脂層と、エチレンリッチなランダムポリプロピレンからなる最内樹脂層を共押出しラミネートして積層体とする工程と、該積層体を前記酸変性ポリプロピレンの軟化点以上に加熱する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法である。

本発明は、アルミニウムの少なくとも一面に化成処理を施す工程と、基材と前記アルミニウムの一方向の面とをドライラミネートする工程と、前記化成処理を施したアルミニウムの他の面を酸変性ポリプロピレンの軟化点温度以上に加熱するとともに、酸変性ポリプロピレンからなる接着樹脂とエチレンリッチなランダムポリプロピレンからなる最内樹脂とを共押出しラミネートして積層体とする工程と、を備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法である。

本発明は、アルミニウムの少なくとも一面に化成処理を施す工程と、基材と前記アルミニウムの一方向の面とをドライラミネートする工程と、前記化成処理を施したアルミニウムの他の面に、エチレンリッチなランダムポリプロピレンフィルム層を酸変性ポリプロピレン樹脂を接着樹脂としてサンドイッチラミネート法によりラミネートして積層体を得る工程と、得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱する工程と、を備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法である。

本発明は、アルミニウムの少なくとも一面に化成処理を施す工程と、基材と前記アルミニウムの一方向の面とをドライラミネートする工程と、前記化成処理を施したアルミニウムの他の面を酸変性ポリプロピレンの軟化点温度以上に加熱するとともに、最内樹脂層をエチレンリッチなランダムポリプロピレンフィルムとし、酸変性ポリプロピレン樹脂を接着樹脂としてサンドイッチラミネート法により積層して積層体を作製する工程と、を備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法である。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明によるポリマー電池用包装材料の第 1 の実施の形態を示す断面図である。

図 2 は、エンボスタイプの外装体本体を有するポリマー電池を説明する図である。

図 3 は、エンボスタイプの外装体本体の成形作用を説明する図である。

図 4 は、ポリマー電池用包装材料とタブとの装着方法を説明する斜視図である。

図 5 は、本発明によるポリマー電池用包装材料の第 2 乃至第 8 の実施の形態における積層体の構成を説明する断面図である。

図 6 は、パウチタイプの外装体本体を有するポリマー電池を説明する図である。

図 7 は、エンボスタイプの外装体本体を有するポリマー電池を説明する図である。

図 8 は、エンボスタイプの外装体本体の成形作用を説明する図。

図 9 は、ポリマー電池用包装材料を製造するサンドイッチラミネート法を説明する概念図である。

図 10 は、ポリマー電池用包装材料を製造する共押出し法を説明する概念図である。

図 11 は、本発明によるポリマー電池用包装材料の第 9 乃至第 10 の実施の形態における積層体の構成を説明する断面図である。

図 12 は、ポリマー電池用包装材料を製造する共押出し法を説明する概念図である。

発明を実施するための最良の形態

第 1 の実施の形態

本発明のポリマー電池用包装材料は、ポリマー電池本体を収納する凹部を形成することを特徴とするエンボスタイプの外装体となるものである。以下、本発明について、図面を参照して説明する。

図 1 は、本発明のポリマー電池用包装材料の実施例を示す層構成断面図である。

図 2 (a) ~ (e) は、ポリマー電池の包装タイプを説明する図であり、図 3 (a) ~ (d) は、エンボスタイプにおける成形体を説明する図であり、このう

ち図3 (a) はその斜視図、図3 (c) は図 (b) のX-X部断面図、図3 (d) は図3 (c) のY部拡大図である。

図4 (a) ~ (f) は、ポリマー電池用包装材料とタブとの接着における接着性フィルムの装着方法を説明する図である。

エンボスタイプのポリマー電池1は、図2 (a) (d) に示すように、ポリマー電池用包装材料の積層体10をプレス成形して得られた凹部7を有する外装体本体5aと、外装体本体5aの凹部7内に収納されたポリマー電池本体2と、外装体本体5aの周縁シール部9にヒートシールされるとともにポリマー電池用包装材料の積層体10からなる外装体蓋体5tとを備えている。

ポリマー電池1とは、リチウム2次電池ともいわれ、高分子ポリマー電解質を持ち、リチウムイオンの移動で電流を発生する電池であって、正極・負極活性物質が高分子ポリマーからなるものを含むものである。

リチウム2次電池1のポリマー電池本体2の構成は、セル(蓄電部)3と、タブ(電極)4とを有している。このうちセル3は正極集電材(アルミニウム、ニッケル)/正極活性物質層(金属酸化物、カーボンブラック、金属硫化物、電解液、ポリアクリロニトリル等の高分子正極材料)/電解質層(プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、炭酸ジメチル、エチレンメチルカーボネート等のカーボネート系電解液、リチウム塩からなる無機固体電解質、ゲル電解質)/負極活性物質(リチウム金属、合金、カーボン、電解液、ポリアクリロニトリルなどの高分子負極材料)/負極集電材(銅、ニッケル、ステンレス)からなっている。

なお、図2 (b) (c) に示すように、外装体本体5aに外装体蓋体5tを覆せることなく、外装体本体5a同士を重ね4方をヒートシールしてもよく(図2 (b))、また3方のみをヒートシールしてもよい(図2 (c))。

この際、図2 (e) に示すように、成形される外装体本体5aの側壁部8は、できるだけ屹立させて、ポリマー電池本体2がタイトに収納されることが望ましく、そのために前記積層体は、プレス成形における展延性、すなわち成形性の良いものでなければならない。

包装材料の積層体が、例えばナイロン/接着層/アルミニウム/接着層/キャ

ストポリプロピレンであり、前記接着層がドライラミネート法により形成されていると、プレス成形において、前記側壁部においてアルミニウムと基材層との間が剥離するデラミネーションがおこることが多く、また、ポリマー電池本体を外装体に収納してその周縁をヒートシールする部分においてもデラミネーションの発生があった。

また、電池の構成要素である電解質と水分との反応により生成するフッ化水素酸により、アルミニウムの内面側表面が侵され、デラミネーションを起こすことがあった。

そこで、本発明者らは、エンボス成形時、ヒートシール時において、デラミネーションの発生のない積層体であって、また、耐内容物性のあるポリマー電池用の外装体として満足できる包装材料について鋭意研究の結果、アルミニウムの両面に化成処理を施すことによって、前記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体10の層構成は、図1に示すように、少なくとも基材層61と、接着層65aと、化成処理層（追加の化成処理層）64aと、層状のアルミニウム（アルミニウム層）62と、化成処理層64bと、接着層65bと、ヒートシール層（最内層）63からなる積層体からなり、アルミニウム両面に施された化成処理を特徴とするものである。

本発明におけるポリマー電池用包装材料の基材層61は、ポリエステルまたはナイロンフィルムからなることが好ましい。この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしては、ポリアミド樹脂、すなわち、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン6とナイロン6, 6との共重合体、ナイロン6, 6, 10、ポリメタキシリレンアジバミド（MXD6）等が挙げられる。

前記基材層61は、ポリマー電池として用いられる場合、外方のハード部と直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂がよい。フィルム単体でのピンホールが存在、およびエンボス加工時のピンホールの発生等を考慮すると、基材層は6 μ m以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては12～25

μmである。

本発明においては、基材層 6 1 は耐ピンホール性および電池の外装体とした時のハードとの絶縁性を向上させるために、積層化させることも可能である。

基材層 6 1 を積層化する場合、基材層 6 1 が 2 層以上の樹脂層を少なくとも一つ含み、各層の厚みが 6 μm 以上、好ましくは 12 ~ 25 μm である。基材層を積層化する例としては、図示はしないが、次の 1) ~ 7) が挙げられる。

1) ポリエチレンテレフタレート／ナイロン

2) ナイロン／ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性（加工機械、包装機械の中での搬送の安定性）、表面保護性（耐熱性、耐電解質性）を向上させるとともに、2 次加工として、ポリマー電池用の外装体本体 5 a をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と基材層 6 1 との摩擦抵抗を小さくする目的で、基材層 6 1 を多層化したり、または、基材層 6 1 表面に、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂等を設けてもよい。例えば、基材層 6 1 を次のように構成してもよい。

3) フッ素系樹脂／ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）

4) シリコン系樹脂／ポリエチレンテレフタレート（シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）

5) フッ素系樹脂／ポリエチレンテレフタレート／ナイロン（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）

6) シリコン系樹脂／ポリエチレンテレフタレート／ナイロン

7) アクリル系樹脂／ナイロン（アクリル系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）

前記基材層 6 1 は、ドライラミネート法、押出ラミネート法、その他の方法でアルミニウム 6 2 とラミネートされる。

本発明のポリマー電池用包装材料におけるバリア層（アルミニウム）6 2 は、外部からポリマー電池の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層 6 2 単体のピンホール、及び加工適性（パウチ化、エンボス成形性）を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせるために厚さ 15 μm 以上のアルミニウム、

ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば酸化珪素、アルミナ等を蒸着したフィルムなども挙げられるが、バリア層62として好ましくは20～80 μ mのアルミニウムである。

ピンホールの発生をさらに改善し、ポリマー電池の外装体のタイプをエンボスタイプとする場合、エンボス部におけるクラックなどの発生のないものとするために、本発明者らは、バリア層62として用いるアルミニウムの材質が、鉄含有量が0.3～9.0重量%、好ましくは0.7～2.0重量%とすることによって、鉄を含有していないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体をエンボスする時に側壁の形成も容易にできることを見出した。前記鉄含有量が、0.3重量%未満の場合は、ピンホールの発生防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、前記アルミニウムの鉄含有量が9.0重量%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

また、冷間圧延で製造されるアルミニウムは焼きなまし（いわゆる焼鈍処理）条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本発明において用いるアルミニウムは焼きなましをしていない硬質処理品より、多少または完全に焼きなまし処理をした軟質傾向にあるアルミニウムがよい。

前記、アルミニウムの柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工適性（パウチ化、エンボス成形）に合わせ適宜選定すればよい。たとえば、エンボス成形時のしわやピンホールを防止するためには、成形の程度に応じた焼きなましされた軟質アルミニウムを用いることができる。

本発明者らは、アルミニウム表面を、リン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物等により、化成処理を施して耐酸性皮膜（化成処理層）64a, 64bを形成することによって、本発明の課題である、エンボス成形時のアルミニウム62と基材層61との間のデラミネーション防止を図ることができ、ポリマー電池の電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特にアルミニウムの表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、アルミニウム62と最内層63との接着力の安定化を図

る課題に対して効果のあることを見出した。

種々の方法を検討した結果、前記化成処理は、特に 3 価のリン酸クロムを主成分とするリン酸クロメート処理が顕著な効果を示した。

本発明のポリマー電池用包装材料においては、化成処理層 6 4 a, 6 4 b を有するアルミニウム 6 2 は、ドライラミネート法を用いて最内層 6 3 とラミネートする。

本発明のポリマー電池用包装材料における最内層 6 3 は、最内層 6 3 同士がヒートシール性を有し、耐熱性、防湿性およびプレス成形性などの必要物性を有するキャストポリプロピレン（以下、C P P と記載する）、あるいは、耐寒衝撃性に優れた融点 1 1 5 °C 以上の線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンを用いることが望ましい。

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体 1 0 として、前記、基材層 6 1、バリア層 6 2、最内層（C P P）6 3 の他に、バリア層 6 2 と最内層 6 3 との間に中間層を設けてもよい。中間層は、ポリマー電池用包装材料としての強度向上、バリア性の改善安定化などのために積層されることがある。

本発明のポリマー電池用包装材料は、基材層 6 1、バリア層 6 2 および最内層 6 3 である C P P を順次積層して形成する。

前記積層の前に、アルミニウム 6 2 の表面に、化成処理を施して化成処理層 6 4 a, 6 4 b を設ける。化成処理は、アルミニウム 6 2 の表面、裏面にそれぞれ別に行う。例えば、前記リン酸クロメートによる化成処理は、前記物質の溶液を、ロールコート等の方法により、アルミニウム表面に塗布し、アルミニウム表面温度が 1 7 0 ~ 2 0 0 °C に到達する条件にして皮膜形成をする。

次に、前記化成処理を施したアルミニウム 6 2 の片面 6 4 a に基材 6 1 をラミネートし、アルミニウム 6 2 の他の化成処理面 6 4 b にヒートシール層 6 3 をラミネートすることによって、本発明のポリマー電池用包装材料とすることができ。前記ラミネートは、押出ラミネート、ドライラミネート法、熱ラミネート法等を利用できるが、生産性、耐内容物性の面から、ドライラミネートが好ましい。

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体 1 0 を貼り合わせるドライラミネートに用いる接着剤 6 5 a, 6 5 b としては、ポリエステル系、ポリエチレンイミ

ン系、ポリエーテル系、ポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、エポキシ系などの接着剤が利用できるが、中でも、ポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系等が好適に用いられる。

ポリマー電池用包装材料の積層体10を成形してエンボスタイプの外装体本体5aを作製する場合、図3(a)に示すように、オス型21、メス型22によるプレス成形により行うことができる。エンボスタイプは、片面エンボスタイプと両面エンボスタイプとがあり、片面エンボスタイプの方がより深く成形する必要がある。

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体における最内層63には、CPPが好適に用いられる。最内層63にCPPを用いるのは、CPP同士でのヒートシール性がよいこと、防湿性、耐熱性等のポリマー電池用包装材料の最内層63としての要求される保護物性を有し、また、ラミネート加工性の良さ、エンボス成形性の良さ等により、望ましい材質である。ただし、CPPは金属に対するヒートシールがないため、ポリマー電池1のタブ4をヒートシールする際には、図4(a)、図4(b)および図4(c)に示すように、タブ4と積層体10の最内層63との間に、金属とCPPとの双方に対してヒートシール性を有する接着フィルム6を介在させることにより、タブ4での密封性も確実となる。前記接着フィルム6は、図4(d)、図4(e)、および図4(f)に示すように、タブ4の所定の位置に巻き付けても良い。

具体的実施例

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体10について、実施例によりさらに具体的に説明する。

実施例および比較例共に基材層61はナイロン25 μm 、バリア層62はアルミニウム40 μm 、最内層63はキャストポリプロピレン30 μm とした。

化成処理は、いずれも、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム化合物、リン酸からなる水溶液を用い、ロールコート法により、塗布し、被膜温度が180 $^{\circ}\text{C}$ 以上となる条件において焼付けた。クロムの塗布量は10 mg/m^2 (乾燥重量)である。

なお、各例とも、タブ4のシール部には、接着フィルム6として、厚さ50 μ

mの不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレンフィルムを用い、タブ4のシール部に巻き付けてヒートシールした。

【実施例1-1】

アルミニウム62の両面に化成処理を施し、一方の化成処理面64aにドライラミネート法により基材61を貼り合わせ、他の化成処理面64bに、ドライラミネート法によりキャストポリプロピレン63を積層して検体実施例1-1を得た。

<エンボス成形、包装>

得られた各検体をプレス成形し、ポリマー電池本体2を包装して、下記の評価を行った。

【比較例1-1】

化成処理を設けないこと以外は、実施例1-1と同一条件により検体比較例1-1を得た。

<評価方法>

1) 成形時のデラミネーション

成形直後に基材層61とアルミニウム62とのデラミネーションの有無を確認した。

2) 耐内容物性

保存条件として、各検体を、60℃、90%RHの恒温槽に、7日間保存した後に、アルミニウム62とキャストポリプロピレン63とのデラミネーションの有無を確認した。

3) ヒートシール時のデラミネーション

ヒートシール直後に、基材61とアルミニウム62とのデラミネーションの有無を確認した。

<結果>

実施例1-1の積層体においては、成形時、ヒートシール時ともに問題なく、基材61とアルミニウム62とのデラミネーションは見られなかった。また、耐内容物性のデラミネーションも無かった。しかし、比較例においては、成形時、ヒートシール時それぞれの段階で100検体の内、45検体において、デラミネ

ーションが見られた。耐内容物性においては、100検体中、すべての検体にデラミネーションが観察された。

本発明のポリマー電池用包装材料において、アルミニウムの両面に施した化成処理によって、エンボス成形時、及びヒートシール時の基材層とアルミニウムとの間でのデラミネーションの発生を防止することができ、また、ポリマー電池の電解質の水分との反応により発生するフッ化水素によるアルミニウム面の腐食を防止できることにより、アルミニウムとの内容物側の層とのデラミネーションをも防止できる顕著な効果を示す。

第2の実施の形態

本発明は、防湿性、耐内容物性、及び、生産性が良く、ヒートシール層にクラックが発生しにくいポリマー電池用包装材料である。その積層体の層構成および製造方法について、図等を利用してさらに詳細に説明する。

図5は、本発明のポリマー電池用包装材料における積層体の構成を説明する断面図であり、図5(a)は、押出しラミネート法により積層体とした場合を示し、図5(b)は、サンドイッチラミネート法により積層体とした場合を示し、図5(c)は、共押出ラミネート法により積層体とした場合を示し、図5(d)は、図5(a)のY₁部、図5(e)は図5(b)のY₂部、図5(f)は、図5(c)のY₃部の各拡大図である。図6は、ポリマー電池のパウチタイプの外装体を説明する斜視図である。図7は、ポリマー電池のエンボスタイプの外装体を説明する斜視図である。図8は、エンボスタイプにおける成形を説明する図であり、図8(a)はその斜視図、図8(b)はエンボス成形された外装体本体を示す図、図8(c)は図8(b)のX-X部断面図、図8(d)は図8(c)のY部拡大図である。図9は、ポリマー電池用包装材料を製造するサンドイッチラミネート法を説明する概念図である。

図10は、ポリマー電池用包装材料を製造する共押出しラミネート法を説明する概念図である。

本発明者は、エンボス成形時、ヒートシール時において、デラミネーションの発生のない積層体であって、また、耐内容物性のあるポリマー電池用の外装体として満足できる包装材料について鋭意研究の結果、アルミニウムの両面に化成

処理を施し、基材とアルミニウムの内容物側の前記化成処理を施した一方の面とをドライラミネートした後、前記化成処理した他の面に、ポリエチレンからなる樹脂またはフィルムを押しラミネート法、サンドイッチラミネート法または共押しラミネート法によりラミネートするとともに、この際、ヒートシール層または接着樹脂層となる溶融樹脂膜の化成処理面側の面にオゾン処理を施しながら積層して得られる積層体を相応の加熱をすることにより接着強度を向上でき、本発明によると、接着樹脂層、ヒートシール層ともにポリエチレン系樹脂からなるポリマー電池用包装材料として、加工性に優れ、かつ、比較的安価な材料を用いて満足すべき性能を付与し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体 10 の層構成は、図 5 (a) に示すように、少なくとも基材層 11 と、接着層 16 と、化成処理層（追加の化成処理層）15 a と、層状アルミニウム（アルミニウム層）12 と、化成処理層 15 b と、ヒートシール層 14 と、からなる。または、図 5 (b) に示すように、基材層 11 と、接着層 16 と、化成処理層 15 a と、アルミニウム 12 と、化成処理層 15 b と、接着樹脂層 13 と、ヒートシール層 14 とからなっている。

ここでヒートシール層 14 は最内樹脂層となり、単独であるいは接着樹脂層 13 とともに最内層を構成する。

本発明のポリマー電池用包装材料の製造方法における第 1 の方法は、図 5 (a) に示すように、バリア層（アルミニウム層）12 の両面に、後述するような化成処理層 15 a, 15 b を設けること、ヒートシール層 14 を内容物側の化成処理面 15 b の面に直接押し製膜する方法である。また押し出されたヒートシール層 14 となる溶融樹脂膜のアルミニウム側をオゾン処理してオゾン処理面 17 を形成するものであり、得られた積層体 10 を前記ヒートシール層 14 となる樹脂の軟化点以上の温度になるように加熱する方法である。

該押し出樹脂としては中密度ポリエチレンあるいは線状低密度ポリエチレンを用いることができる。

本発明のポリマー電池用包装材料の製造方法における第 2 の方法は、図 5 (b) に示すように、バリア層 12 の両面に、後述するような化成処理層 15 a, 15 b を設けること、フィルムとして予め製膜したヒートシール層 14 を、内容物側

の化成処理面に、接着樹脂層 13 を押出してサンドイッチラミネートする方法において、前記接着樹脂層 13 の熔融樹脂膜のアルミニウム側をオゾン処理してオゾン処理面 17 を形成するものであり、得られた積層体を前記接着樹脂層 13 の軟化点以上の温度になるように加熱する方法である。この場合、接着樹脂層 13 としては中密度ポリエチレンあるいは線状低密度ポリエチレンを用いることができる。

本発明のポリマー電池用包装材料の製造方法における第 3 の方法は、図 5 (c) に示すように、バリア層 12 の両面に、後述するような化成処理層 15 a, 15 b を設けること、フィルムとして予め製膜したヒートシール層 14 を、内容物側の化成処理面 15 b に、接着樹脂層 13 とヒートシール層 14 を形成する樹脂とを共押出しして積層体を形成する際に、前記接着樹脂層 13 の熔融樹脂膜のアルミニウム側をオゾン処理してオゾン処理面 17 を形成するものであり、得られた積層体 10 を前記接着樹脂の軟化点以上の温度になるように加熱する方法である。この場合、接着樹脂層 13 としては中密度ポリエチレンあるいは線状低密度ポリエチレンを用いることができる。

前記加熱は、ラミネート工程において行ってもよい。すなわち、本発明のポリマー電池用包装材料の製造方法における第 1 の方法の場合には、図 5 (a) に示すように、バリア層 12 の両面に、後述するような化成処理層 15 a, 15 b を設けること、ヒートシール層 14 を内容物側の化成処理面 15 b の面をヒートシール層 14 となる樹脂の軟化点以上の温度になるように加熱して、該加熱面にヒートシール層 14 となる樹脂を直接押出し製膜する方法であり、該押出されたヒートシール層 14 となる熔融樹脂膜のアルミニウム面側をオゾン処理するものである。該押出樹脂としては中密度ポリエチレンあるいは線状低密度ポリエチレンを用いることができる。

また、ポリマー電池用包装材料の製造方法における第 2 の方法の場合には、図 5 (b) に示すように、バリア層 12 の両面に、後述するような化成処理層 15 a, 15 b を設けること、内容物側の化成処理面 15 b を接着樹脂の軟化点以上の温度になるように加熱して、接着樹脂層 13 を押出してフィルムとして予め製膜したヒートシール層 14 をサンドイッチラミネートする際に、前記接着樹脂層

13の溶融樹脂膜のアルミニウム面側をオゾン処理するものである。この場合、接着樹脂層としては中密度ポリエチレンあるいは線状低密度ポリエチレンを用いることができる。

この場合、図9に示すように、ロール37aから送られる基材層11とアルミニウム12との積層体と、ロール36から送られるヒートシールフィルムとをチルロール34と圧着ロール35との間で挟持し、その間に押出機31およびダイ32から溶融樹脂33を供給する。同時に、溶融樹脂33のアルミニウム12側面を、オゾン処理装置50およびオゾン吹付部51によりオゾン処理する。オゾン処理されて作製された積層体はロール37へ送られる。

また、ポリマー電池用包装材料の製造方法における第3の方法の場合には、図5(c)に示すように、バリア層12の両面に、後述するような化成処理層15a、15bを設けること、内容物側の化成処理面15bを接着樹脂の軟化点以上の温度になるように加熱して、接着樹脂層13とヒートシール層14とを共押し出して積層体を形成する際に、前記接着樹脂層13の溶融樹脂膜のアルミニウム面側をオゾン処理しながら積層するものである。この場合、接着樹脂としては中密度ポリエチレンあるいは線状低密度ポリエチレンを用いることができる。

この場合、図10に示すように、ロール46aから送られる基材層11とアルミニウム12との積層体に対して押出機41a、41bおよびダイ42から接着樹脂層13とヒートシール層14を形成する溶融樹脂43が供給され、溶融樹脂43のアルミニウム側面をオゾン処理装置50およびオゾン吹付部51によりオゾン処理する。オゾン処理されて作製された積層体はロール46へ送られる。

本発明におけるオゾン処理法は、オゾン生成装置により発生させたオゾンを前述の各処理すべき溶融膜面に吹き付けて行うもので、該オゾン処理により、押し出し樹脂のアルミニウム面側が極性化し、アルミニウム12の化成処理面15bと、前記ヒートシール層14または接着樹脂層13との接着強度が向上する。また、アルミニウム12を加熱しながら溶融樹脂膜を形成あるいはアルミニウム12に溶融樹脂膜を形成後、加熱することで、この化成処理面と極性化された押し出し層が強固に接着する。

オゾンの発生装置としては、オゾンの発生量が $0.6 \sim 10 \text{ g/m}^3$ 、流量 $2 \sim$

20 L/minの範囲のものを使用し、オゾン濃度としては、 400 g/m^3 以下の雰囲気においてオゾンの吹き付けを行う。

本発明における積層体10の後加熱の条件は、積層体10を形成後、前記化成処理面に押出される樹脂の軟化点以上の温度になる条件に加熱するものである。

また、本発明における積層体10の前加熱の条件は、熔融樹脂膜を積層する際、熔融樹脂と対面する化成処理層の表面を熔融樹脂の軟化点以上の温度になる条件に加熱するものである。

ポリマー電池用包装材料はポリマー電池本体2を包装する外装体本体5aおよび外装体蓋体5tを形成するものであって、その外装体の形式によって、図6に示すようなパウチタイプと、図7(a)、図7(b)または図7(c)に示すようなエンボスタイプとがある。前記パウチタイプには、三方シール、四方シール等およびピロータイプ等の袋形式があるが、図6は、ピロータイプとして例示している。

また、前記エンボスタイプとしては、図7(a)に示すように、外装体本体5aの片面に凹部7を形成しても良いし、図7(b)に示すように、外装体本体5a両面に凹部7を形成してポリマー電池本体2を収納して周縁の四方をヒートシールして密封しポリマー電池1を構成してもよい。また、図7(c)に示すような折り部を挟んで外装体本体5aの両側に凹部7を形成して、ポリマー電池2を収納して3辺をヒートシールする形式もある。

次に、本発明におけるポリマー電池用包装材料を形成する積層体10の各層を構成する材料およびラミネートについて説明する。

本発明における前記基材層11は、延伸ポリエステルまたはナイロンフィルムからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしては、ポリアミド樹脂、すなわち、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン6とナイロン6,6との共重合体、ナイロン6,10、ポリメタキシリレンアジパミド(MXD6)等が挙げられる。

前記基材層11は、ポリマー電池として用いられる場合、外方のハード部と直

接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールが存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、基材層は6 μm 以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては12～25 μm である。

本発明においては、基材層11は耐ピンホール性および電池の外装体とした時の絶縁性を向上させるために、積層化させることも可能である。

基材層を積層体化する場合、基材層が2層以上の樹脂層を少なくとも一つを含み、各層の厚みが6 μm 以上、好ましくは、12～25 μm である。基材層を積層化する例としては、図示はしないが次の1)～7)が挙げられる。

- 1) 延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 2) 延伸ナイロン／延伸ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性（包装機械、加工機械の中での搬送の安定性）、表面保護性（耐熱性、耐電解質性）を向上させるとともに、2次加工としてポリマー電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と基材層との摩擦抵抗を小さくする目的あるいは電解液が付着した場合に基材層を保護するために、基材層を多層化、基材層表面にフッ素系樹脂層、アクリル系樹脂層、シリコン系樹脂層、ポリエステル系樹脂層等を設けることが好ましい。例えば、基材層11を次のように構成してもよい。

- 3) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）
- 4) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）
- 5) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 6) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 7) アクリル系樹脂／延伸ナイロン（アクリル系樹脂はフィルム状、または液状コーティング後乾燥で硬化）

前記バリア層（アルミニウム）12は、外部からポリマー電池の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層単体のピンホール、及び加工適性（パウチ化、エンボス成形性）を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせる

ために厚さ15 μm 以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば酸化珪素、アルミナ等を蒸着したフィルムなども挙げられるが、バリア層として好ましくは厚さが20～80 μm のアルミニウムである。

ピンホールの発生をさらに改善し、ポリマー電池の外装体のタイプをエンボスタイプとする場合、エンボス成形におけるクラックなどの発生のないものとするために、本発明者らは、バリア層として用いるアルミニウムの材質が、鉄含有量が0.3～9.0重量%、好ましくは0.7～2.0重量%とすることによって、鉄を含有していないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体を成形する時に側壁の形成も容易にできることを見出した。前記鉄含有量が、0.3重量%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、前記アルミニウムの鉄含有量が9.0重量%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

また、冷間圧延で製造されるアルミニウムは焼きなまし（いわゆる焼鈍処理）条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本発明において用いるアルミニウムは焼きなましをしていない硬質処理品より、多少または完全に焼きなまし処理をした軟質傾向にあるアルミニウムがよい。

前記、アルミニウムの柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工適性（パウチ化、エンボス成形）に合わせ適宜選定すればよい。たとえば、エンボス成形時のしわやピンホールを防止するためには、成形の程度に応じた焼きなましされた軟質アルミニウムを用いることができる。

本発明の課題に対して、本発明者らは、鋭意研究の結果、ポリマー電池用包装材料のバリア層12であるアルミニウム表、裏面に化成処理を施して化成処理層15a, 15bを設けることによって、前記包装材料として満足できる積層体とすることができた。前記化成処理とは、具体的にはリン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物等の耐酸性皮膜を形成するものであり、このことによってエンボス成形時のアルミニウムと基材層との間のデラミネーション防止と、ポリマー電池の電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、

アルミニウム表面の溶解、腐食、特にアルミニウムの表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつ、アルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、エンボス成形時、ヒートシール時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止、電解質と水分との反応により生成するフッ化水素によるアルミニウム内面側でのデラミネーション防止効果が得られた。

各種の物質を用いて、アルミニウム面に化成処理を施し、その効果について研究した結果、前記耐酸性皮膜形成物質のなかでも、フェノール樹脂、フッ化クロム（3）化合物、リン酸の3成分から構成されたものを用いるリン酸クロメート処理が良好であった。

前記化成処理層の形成は、ポリマー電池の外装体がパウチタイプの場合には、アルミニウムの最内層側の片面だけでよい。

ポリマー電池の外装体がエンボスタイプの場合には、アルミニウムの両面に化成処理層 1 5 a、1 5 b を設けることによって、エンボス成形時のアルミニウムと基材層との間にデラミネーションを防止することができる。アルミニウムの両面に化成処理した積層体をパウチタイプに用いてもよい。

前述のように、本発明のポリマー電池用包装材料の製造方法を用いることによって、ヒートシール層 1 4 またはヒートシール層を積層するための接着樹脂層 1 3 として、ポリエチレン系樹脂を用いることができる。

前記化成処理面 1 5 b に、ポリエチレン樹脂または酸変性ポリエチレンを接着樹脂 1 3 として押出してポリエチレンフィルムをサンドイッチラミネートすると、化成処理面へのポリエチレン樹脂は接着が悪く、押出酸変性ポリエチレン樹脂であっても接着性が十分でない。その対策として、本発明者らは、前記化成処理面 1 5 b に、酸変性ポリエチレンのエマルジョン液をロールコート法等により塗布し、乾燥後、170～200℃の温度で焼付けを行った後、前述の酸変性ポリエチレンを接着樹脂 1 5 b としてサンドイッチラミネートすると、その接着強度はよくなるが、前記焼付けの加工速度は極めて遅く、接着樹脂層生産性の悪いものであった。

そこで、本発明者らは、酸変性ポリエチレンの塗布、焼付けが無くとも、安定した接着強度を示す積層方法について鋭意研究の結果、基材層 1 1 と両面に化成

処理したバリア層12の片面とをドライラミネートし、前記溶融膜へのオゾン処理と得られた積層体10を後加熱あるいは、前記溶融膜を形成する際、アルミニウムを加熱しながらオゾン処理することで、所定の接着強度を有する積層体10とすることができた。

前記加熱の具体的な方法としては、熱ロール接触式、熱風式、近または遠赤外線等の方法があるが、本発明においてはいずれの加熱方法でもよく、前述のように、接着樹脂がその軟化点温度以上に加熱できればよい。

ポリマー電池用包装材料のヒートシール層14を形成する樹脂としては、酸変性ポリプロピレン、酸変性ポリエチレン等が用いられるが、本発明のポリマー電池用包装材料の製造方法を用いることにより、内容物保護性、加工性、ヒートシール性等に優れているポリエチレン系樹脂を用いることができる。ここで用いられるポリエチレン系樹脂としては、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等が挙げられるが、前記第1の製造方法におけるヒートシール層としては、中密度ポリエチレンまたは線状低密度ポリエチレンを用いることが好ましい。また、前記第2または第3の製造方法における接着樹脂としては中密度ポリエチレンまたは線状低密度ポリエチレン、ヒートシール層としては、中密度ポリエチレンまたは線状低密度ポリエチレンまたは同樹脂からなるフィルムを用いることができる。

前記線状低密度ポリエチレンとしては、

- ・軟化点 70℃以上
- ・融点 112℃以上
- ・密度 0.91以上

前記中密度ポリエチレンとしては、

- ・軟化点 80℃以上
- ・融点 120℃以上
- ・密度 0.92以上

ヒートシール層14または、接着樹脂層13とヒートシール層14としての好ましい樹脂あるいはその組み合わせとしては、

単層押出しの場合：

ヒートシール層 14 として中密度ポリエチレン

接着樹脂層 13 によりヒートシール層を形成する場合：

- (1) 接着樹脂層 13 として中密度ポリエチレン／ヒートシール層 14 として線状低密度ポリエチレン
- (2) 接着樹脂層 13 として中密度ポリエチレン／ヒートシール層 14 として中密度ポリエチレンとすることが好ましい。

前記線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレンには、低結晶性のエチレン-ブテン共重合体、低結晶性のプロピレン-ブテン共重合体、エチレンとブテンとプロピレンの 3 成分共重合体からなるターポリマー、シリカ、ゼオライト、アクリル樹脂ビーズ等のアンチブロッキング剤（A B 剤）、脂肪酸アמיד系の滑材等を添加してもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体 10 として、前記、基材層 11、バリア層 12、接着樹脂層 13、ヒートシール層（P E）14 の他に、バリア層 12 とヒートシール性フィルム層 14 との間に、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート等の 2 軸延伸フィルムからなる中間層を設けてもよい。中間層は、ポリマー電池用包装材料としての強度向上、バリア性の改善安定化、ポリマー電池外装体のヒートシール時のタブとバリア層との接触による短絡を防止するなどのために積層されることがある。

本発明の積層体 10 における前記の各層には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製品 2 次加工（パウチ化、エンボス成形）適性を向上、安定化する目的のために、コロナ処理、プラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理をしてもよい。また、成形性を向上させるために、流動パラフィンを $2 \sim 6 \text{ g/m}^2$ コーティングしてもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料における基材 11 とバリア層 12 の化成処理面とは、ドライラミネート法によって貼り合わせることが望ましい。

前記、基材 11 とアルミニウム 12 のリン酸クロメート処理面 15 a とのドライラミネートに用いる接着剤 16 としては、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリエーテル系、シアノアクリレート系、ウレタン系、有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、エポキシ系、ポリエステルウレタン系、イミド系、イソ

シアネート系、ポリオレフィン系、シリコン系の各種接着剤を用いることができる。

具体的実施例

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

化成処理は、いずれも、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム(3)化合物、リン酸からなる水溶液を、ロールコート法により、塗布し、皮膜温度が 180°C 以上となる条件において焼き付けた。クロムの塗布量は、 $10\text{mg}/\text{m}^2$ (乾燥重量)である。

以下の各実施例、および比較例において用いた中密度ポリエチレン(以下、MDPE)は、軟化点 110°C 、融点は 125°C のものであり、また、線状低密度ポリエチレン(以下、LLDPE)、軟化点 98°C 、融点は 115°C のものを用いた。

また、オゾン処理方法は、スリットタイプノズルを用い、溶融押出し膜の全巾に吹き付けるが、実施例および比較例のうちオゾン処理したものについては、次の(A)(B)の2条件において処理した。

(A) 条件

流量： $20\text{L}/\text{mm in}$

発生量： $10\text{g}/\text{m}^3$

オゾン処理時のオゾン濃度： $400\text{g}/\text{m}^3$

(B) 条件

流量： $2\text{L}/\text{mm in}$

発生量： $0.6\text{g}/\text{m}^3$

オゾン処理時のオゾン濃度： $5\text{g}/\text{m}^3$

実施例2-1～実施例2-3、比較例2-1～比較例2-3、比較例2-7～比較例2-9は、パウチタイプの外装体となっており、いずれも、 50mm 巾、 80mm 長さのビロータイプのパウチを製袋し、ポリマー電池本体2を収納して密封した。

なお、実施例2-4～実施例2-6、比較例2-4～比較例2-6、比較例2

－ 1 0 ～ 比較例 2 － 1 2 は、いずれもエンボスタイプとし、成形型の凹部（キャビティ）の形状を 3 0 × 5 0 mm、深さ 3 . 5 mm としてプレス成形して成形性の評価をした。

【実施例 2 － 1】（パウチタイプ）

アルミニウム 2 0 μ m の片面に化成処理を施し、化成処理していない面に延伸ポリエステルフィルム（厚さ 1 6 μ m）をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理したアルミニウムの面（化成処理層）に、ヒートシール層を形成する際に、MDPE をヒートシール層として 3 0 μ m の厚さの溶融樹脂膜として押出して、該溶融樹脂膜のラミネート面をオゾン処理しながら押出ラミネートして積層体とした後、該積層体を、MDPE の軟化点以上に加熱して、検体実施例 2 － 1 を得た。

【実施例 2 － 2】（パウチタイプ）

アルミニウム 2 0 μ m の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面の化成処理層に延伸ポリエステルフィルム（厚さ 1 2 μ m）をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理したアルミニウムの他の面の化成処理層に、ヒートシール層を形成する際に、MDPE を接着樹脂層として 3 0 μ m の厚さの溶融樹脂膜として押出して、該溶融樹脂膜のアルミニウムとのラミネート面をオゾン処理しながら、ヒートシール層として LLDPE フィルム（4 0 μ m）をサンドイッチラミネートして積層体とした後、該積層体を、MDPE の軟化点以上に加熱して、検体実施例 2 － 2 を得た。

【実施例 2 － 3】（パウチタイプ）

アルミニウム 2 0 μ m の片面に化成処理を施し、化成処理していない面に延伸ポリエステルフィルム（厚さ 1 6 μ m）をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理したアルミニウムの面の化成処理層に、ヒートシール層を形成する際に、MDPE を接着樹脂層として 2 0 μ m の厚さに、LLDPE をヒートシール樹脂として 3 0 μ m の厚さに共押出しダイから溶融樹脂膜として押出し、該溶融樹脂膜のアルミニウムとのラミネート面をオゾン処理しながら、共押出しラミネートして積層体とした後、該積層体を、MDPE の軟化点以上に加熱して、検体実施例 2 － 3 を得た。

[実施例 2-4] (エンボスタイプ)

アルミニウム $40\ \mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面の化成処理層に延伸ナイロンフィルム (厚さ $25\ \mu\text{m}$) をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理したアルミニウムの他の面の化成処理層に、MDPE をヒートシール層として $30\ \mu\text{m}$ の厚さの溶融樹脂膜として押出して、該溶融樹脂膜のアルミニウムとのラミネート面をオゾン処理しながら、共押出ラミネートして積層体とした後、該積層体を、MDPE の軟化点以上に加熱して、検体実施例 2-4 を得た。

[実施例 2-5] (エンボスタイプ)

アルミニウム $40\ \mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ナイロンフィルム $25\ \mu\text{m}$ をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、MDPE を接着樹脂として $20\ \mu\text{m}$ の厚さの溶融樹脂膜として押出して、該溶融樹脂膜のアルミニウムとのラミネート面をオゾン処理しながら、ヒートシール層となる LLDPE フィルム (厚さ $30\ \mu\text{m}$) をサンドイッチラミネートし、得られた積層体を MDPE の軟化点以上になるように加熱して検体実施例 2-5 を得た。

[実施例 2-6] (エンボスタイプ)

アルミニウム $40\ \mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面の化成処理層に基材として厚さ $12\ \mu\text{m}$ の 2 軸延伸ポリエステルフィルムと 2 軸延伸ナイロンフィルム $15\ \mu\text{m}$ とをドライラミネート法によって貼り合わせた積層体のナイロン側をドライラミネート法によって貼り合わせた。次に、化成処理した他の面の化成処理層に、MDPE を接着樹脂として $20\ \mu\text{m}$ の厚さに、LLDPE をヒートシール樹脂として $30\ \mu\text{m}$ の厚さに共押出ダイから溶融樹脂膜として押出し、該溶融樹脂膜のアルミニウムとのラミネート面をオゾン処理しながら積層して、得られた積層体を MDPE の軟化点以上になるように加熱して検体実施例 2-6 を得た。

[比較例 2-1] (パウチタイプ)

アルミニウム $20\ \mu\text{m}$ の片面に化成処理を施し、化成処理していない面に延伸ポリエステルフィルム (厚さ $16\ \mu\text{m}$) をドライラミネート法により貼り合わせ

た。次に、化成処理したアルミニウムの面（化成処理層）に、ヒートシール層を形成する際に、MDPEをヒートシール層として30 μ mの厚さの熔融樹脂膜として押出して積層体とした後、該積層体を、MDPEの軟化点以上に加熱して、検体比較例2-1を得た。

〔比較例2-2〕（パウチタイプ）

アルミニウム20 μ mの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面の化成処理層に延伸ポリエステルフィルム（厚さ12 μ m）をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理したアルミニウムの他の面の化成処理層に、ヒートシール層を形成する際に、MDPEを接着樹脂層として30 μ mの厚さの熔融樹脂膜として押出して、ヒートシール層としてLLDPEフィルム（40 μ m）をサンドイッチラミネートして積層体とした後、該積層体を、MDPEの軟化点以上に加熱して、検体比較例2-2を得た。

〔比較例2-3〕（パウチタイプ）

アルミニウム20 μ mの片面に化成処理を施し、化成処理していない面に延伸ポリエステルフィルム（厚さ16 μ m）をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理したアルミニウムの面、化成処理層に、ヒートシール層を形成する際に、MDPEを接着樹脂層として20 μ mの厚さに、LLDPEをヒートシール樹脂として30 μ mの厚さに共押出しダイから熔融樹脂膜として押出しラミネートして積層体とした後、該積層体を、MDPEの軟化点以上に加熱して、検体比較例2-3を得た。

〔比較例2-4〕（エンボスタイプ）

アルミニウム40 μ mの片面に化成処理を施し、化成処理していない面に延伸ナイロンフィルム（厚さ25 μ m）をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理したアルミニウムの面（化成処理層）の面に、MDPEをヒートシール層として30 μ mの厚さの熔融樹脂膜として押出ラミネートして積層体とした後、該積層体を、MDPEの軟化点以上に加熱して、検体比較例2-4を得た。

〔比較例2-5〕（エンボスタイプ）

アルミニウム40 μ mの片面に化成処理を施し、化成処理していない面に延伸

ナイロンフィルム 25 μm をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した面に、MDPE を接着樹脂として 20 μm の厚さに押出して、ヒートシール層となる LLDPE フィルム（厚さ 30 μm ）をサンドイッチラミネートし、得られた積層体を MDPE の軟化点以上になるように加熱して検体比較例 2-5 を得た。

〔比較例 2-6〕（エンボスタイプ）

アルミニウム 40 μm の片面に化成処理を施し、化成処理していない面に延伸ナイロン 25 μm をドライラミネート法によって貼り合わせた。次に、化成処理した面（化成処理層）の面に、MDPE を接着樹脂として 20 μm の厚さに、LLDPE をヒートシール樹脂として 30 μm の厚さに共押出ダイから熔融樹脂膜として押出して積層し、得られた積層体を MDPE の軟化点以上になるように加熱して検体比較例 2-6 を得た。

〔比較例 2-7〕（パウチタイプ）

後加熱を行わないことを除いては実施例 2-1 と同一の条件で積層体として、検体比較例 2-7 を得た。

〔比較例 2-8〕（パウチタイプ）

後加熱を行わないことを除いては実施例 2-2 と同一の条件で積層体として、検体比較例 2-8 を得た。

〔比較例 2-9〕（パウチタイプ）

後加熱を行わないことを除いては実施例 2-3 と同一の条件で積層体として、検体比較例 2-9 を得た。

〔比較例 2-10〕（パウチタイプ）

後加熱を行わないことを除いては実施例 2-4 と同一の条件で積層体として、検体比較例 2-10 を得た。

〔比較例 2-11〕（パウチタイプ）

後加熱を行わないことを除いては実施例 2-5 と同一の条件で積層体として、検体比較例 2-11 を得た。

〔比較例 2-12〕（パウチタイプ）

後加熱を行わないことを除いては実施例 2-6 と同一の条件で積層体として、

検体比較例 2-12 を得た。

<パウチ化、エンボス成形、包装>

得られた各検体の実施例 2-1～実施例 2-3、比較例 2-1～比較例 2-3 及び比較例 2-7～比較例 2-9 はパウチとして製袋し、実施例 2-4～実施例 2-6、比較例 2-4～比較例 2-6、比較例 2-9～比較例 2-12 はプレス成形し、それぞれポリマー電池本体を包装して下記の評価を行った。なお、評価は、前記条件毎に各 100 個ずつで行った。

<評価方法>

1) 耐内容物性

保存条件として、各検体を、60℃、90%RHの恒温槽に、7日間保存した後に、アルミニウムとラミネートされているPEのデラミネーションの有無を確認した。

3) ヒートシール時のデラミネーション

成形後またはパウチ化する場合、190℃、5秒、9.8N/cm²の条件でヒートシール後、90℃、24時間放置後に、アルミニウムと基材層とのデラミネーションの有無を確認した。

<結果>

実施例 2-1～実施例 2-6 は、オゾン処理 (A) 条件、(B) 条件とも、パウチ、エンボスのいずれのタイプにも、ヒートシール時のデラミネーションはなく、耐内容物に起因するデラミネーションも認められなかった。

比較例 2-1～比較例 2-3 は、パウチ化においてはデラミネーションはなかったが、耐内容物性においては全数デラミネーションを起こした。

比較例 2-4～比較例 2-6 は、ヒートシール時のデラミネーションは 100 個中 80 個発生し、耐内容性においては全数デラミネーションを起こした。

比較例 2-7～比較例 2-9 は、オゾン処理 (A) 条件、(B) 条件とも、パウチ化においてはデラミネーションはなかったが、耐内容物性においては全数デラミネーションを起こした。

比較例 2-10～比較例 2-12 は、オゾン処理 (A) 条件、(B) 条件とも、ヒートシール時での基材とアルミニウムとのデラミネーションは認められなかつ

たが、耐内容物性においては全数デラミネーションを起こした。

本発明のポリマー電池用包装材料におけるアルミニウムの両面に施した化成処理によって、エンボス成形時、及びヒートシール時の基材層とアルミニウムとの間でのデラミネーションの発生を防止することができ、また、ポリマー電池の電解質と水分との反応により発生するフッ化水素によるアルミニウム面の腐食を防止できることにより、アルミニウムと内容物側の層とのデラミネーションをも防止できる顕著な効果を示す。

また、ポリマー電池用包装材料のヒートシール層の形成を、押出ラミネート法、サンドイッチラミネート法または共押出しラミネート法を用いて行う場合、化成処理面にラミネートされる樹脂の溶融膜のラミネート面をオゾン処理しながらラミネートを行い、得られる積層体を前記樹脂の軟化点以上に加熱する手段をとることにより、接着樹脂、ヒートシール層を形成する樹脂がポリエチレン系であってもポリマー電池用包装材料として利用することができ、酸変性ポリオレフィン、金属架橋ポリエチレンなどの樹脂と比較して、加工性、経済性の面から有利である。

第3の実施の形態

本発明は、ポリマー電池用包装材料としての積層体のラミネート強度を安定化し、効率の良い生産をするものであり、以下、積層構成における素材とラミネート方法について図面等を参照して説明する。

本発明者らは、エンボス成形時、ヒートシール時において、デラミネーションの発生のない積層体であって、また、耐内容物性のあるポリマー電池用の外装体として満足できる包装材料について鋭意研究の結果、アルミニウムの両面に化成処理を施し、また、アルミニウムの内容物側の化成処理面に、不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン等の酸変性PP（以下、PPaと記載することがある）とポリプロピレンとを共押出し法により形成した後、得られた積層体を後加熱することによって、前記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明のポリマー電池用包装材料の層構成は、図5（b）（c）に示すように、少なくとも基材層11と、接着層16と、化成処理層15aと、層状アルミニウ

ム（アルミニウム層）12と、化成処理層15bと、押出樹脂層13と、最内樹脂層14とからなる積層体10からなり、前記押出樹脂層13と、最内樹脂層14が共押出により形成されている。

本発明は、図5（b）（c）に示すように、バリア層（アルミニウム層）12の両面に化成処理層15a，15bを設けること、バリア層12の内面側に、接着樹脂層13と最内樹脂層14とを共押出し法により押出ラミネートし、さらに、形成された積層体を後加熱により、接着樹脂の軟化点以上に加熱するものである。ここで接着樹脂層13と最内樹脂層14とにより最内層が構成される。

本発明における前記基材層11は、延伸ポリエステル又はナイロンフィルムからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロン樹脂としては、ポリアミド系樹脂、すなわち、ナイロン6、ナイロン6，6、ナイロン6とナイロン6，6との共重合体、ナイロン6，10、ポリメタキシリンアジバミド（MXD6）等が挙げられる。

前記基材層11は、ポリマー電池として用いられる場合、外方のハード部分と直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールが存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、基材層11は6 μ m以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては12～25 μ mである。

本発明においては、基材層11は、耐ピンホール性および電池の外装体としての時の絶縁性を向上させるために積層化することも可能である。

基材層11を積層化する場合、基材層11が2層以上の樹脂層を少なくとも一つを含み、各層の厚みが6 μ m以上、好ましくは12～25 μ mである。基材層を積層化する例としては、図示はしないが、次の1)～7)が挙げられる。

- 1) 延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 2) 延伸ナイロン／延伸ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性（包装機械、加工機械の中での搬送の安定性）、表面保護性（耐熱性、耐電解質性）を向上させるとともに、2次加工としてポリマ

一電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と基材層との摩擦抵抗を小さくする目的で、基材層を多層化し、基材層表面にフッ素樹脂層、アクリル系樹脂層、シリコン系樹脂層等を設けることが好ましい。例えば、基材層 11 として以下のものが考えられる。

3) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）

4) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレートとする。シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成する。

5) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

6) シリコン樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

7) アクリル系樹脂／延伸ナイロン（アクリル樹脂はフィルム状物、または液状コーティング後乾燥で硬化）

上記基材層はドライラミネート法、押出ラミネート法等でバリア層と接着される。

前記バリア層 12 は、外部からポリマー電池の内部に特に水蒸気が進入することを防止するための層で、バリア層単体のピンホール、及び加工適性（パウチ化、エンボス成形）を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせるために厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば酸化珪素、アルミナ等を蒸着したフィルム等も挙げられるが、バリア層としては、好ましくは $15\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウムである。

ピンホールの発生を減らすようにさらに改善し、ポリマー電池の外装体本体のタイプをエンボスタイプとする際、エンボス部におけるクラック等の発生のないものとするために、本発明者らは、バリア層として用いるアルミニウムの材質が、鉄含有量が $0.3\sim 9.0$ 重量%、好ましくは $0.7\sim 2.0$ 重量%とすることによって、鉄を含有していないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体をエンボスする時に側壁の形成も容易にできることを見出した。前記鉄含有量が 0.3 重量%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、

エンボス成形性の改善の効果が認められず、また、前記アルミニウムの鉄含有量が 9.0 重量%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

また、冷間圧延で製造されるアルミニウムは焼きなまし（いわゆる焼鈍処理）条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本実施例で用いられるアルミニウムは焼きなましをしていない硬質処理品より、焼きなましを適宜行った、柔軟性がある軟質処理品が好ましい。

また、柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工適性（パウチ化、エンボス適性）に合わせ適宜選定すればよい。たとえば、エンボス成形時のピンホールやしわを防止するためには、焼きなましをしていない硬質処理品より多少または完全に焼きなまし処理をした柔軟傾向にあるアルミニウムが良好である。

さらに、本発明者らは、ポリマー電池の電解質と水分とによる反応で生成する、フッ化水素（化学式：HF）によりアルミニウムのポリマー電池本体 2 側表面の溶解、腐食、特に表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつ、アルミニウムの両表面の接着性（濡れ性）を向上させ、積層体成形時のアルミニウムと接着樹脂層との接着力の安定化を図る課題に対して、アルミニウム表裏面に耐酸性皮膜の形成、接着力向上処理によって、前記課題の解決に顕著な効果のあることを見出した。

本発明のポリマー電池用包装材料におけるバリア層 1 2 より内面側は、共押出し法により形成するものであり、アルミニウムの化成処理面に、接着樹脂 1 3 と最内樹脂 1 4 とを共押出しにより製膜され接着される。そして、最内樹脂層 1 4 同士がヒートシール性を有し、耐熱性、防湿性およびプレス成形性などの必要物性を有するキャストポリプロピレン（以下、CPP と記載する）を用いることが望ましい。そして、アルミニウムの化成処理面に対して接着性のよい酸変性 PP と CPP とを共押出しして、前記酸変性 PP 層をアルミニウム側にして積層体とする。

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体として、前記、基材層 1 1、バリア層 1 2、接着樹脂 1 3、最内樹脂層（CPP）1 4 の他に、バリア層 1 2 と接着

樹脂層 13 との間に中間層を設けてもよい。中間層は、ポリマー電池用包装材料としての強度向上、バリア性の改善安定化などのために積層されることがある。

本発明の課題に対して、本発明者らは、鋭意研究の結果、図 5 (b) (c) に示すように、ポリマー電池用包装材料のバリア層 12 であるアルミニウムの表、裏面に化成処理層 15 a, 15 b を施すことによって、前記包装材料として満足できる積層体とすることができた。前記化成処理層 15 a, 15 b とは、具体的にはリン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物等の耐酸性皮膜であり、このような膜を形成することによってエンボス成形時のアルミニウムと基材層との間のデラミネーション防止と、ポリマー電池の電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特にアルミニウムの表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつ、アルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、ヒートシール時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止、エンボスタイプにおいてはプレス成形時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止の効果を示す。

各種の物質を用いて、アルミニウム面に化成処理を施し、その効果について研究した結果、前記耐酸性皮膜形成物質のなかでも、フェノール樹脂、フッ化クロム (3) 化合物、リン酸の 3 成分から構成された水溶液をアルミニウム表面に塗布し、乾燥焼付けの処理が良好であった。その塗布量は、乾燥重量として、 10 mg/m^2 程度である。

前記化成処理は、ポリマー電池の外装体がパウチタイプの場合には、アルミニウム 12 の最内層側の片面だけでよい。

ポリマー電池の外装体がエンボスタイプの場合には、アルミニウムの両面に化成処理することによって、エンボス成形の際のアルミニウム 12 と基材層 11 との間のデラミネーションを防止することができる。アルミニウム 12 の両面に化成処理した積層体をパウチタイプに用いてもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料の製造においては、バリア層 12 であるアルミニウムの両面に化成処理を施した後、該化成処理を施した一方の面に基材をドライラミネート法により貼り合わせ、化成処理を施した別の面に接着樹脂 13 と最内樹脂 14 とを共押出し法により押出し製膜することによって積層体とする。

アルミニウムの化成処理面に、接着樹脂層 1 3 としての酸変性 P P と最内樹脂層 1 4 としての C P P とを共押出しすると、ラミネート加工としての生産性は優れているが、その接着強度はポリマー電池用包装材料として用いる場合に必要な強度が得られない。本発明者らは、その接着強度を向上させる方法について、鋭意研究の結果、得られた積層体を加熱することによって、化成処理層と接着樹脂層との接着強度を上げることができる。前記加熱の方法としては、熱ロール接触式、熱風式、近または遠赤外線等の方法があるが、いずれの方法であってもよく、接着樹脂の軟化点温度以上に加熱することができればよい。

本発明のポリマー電池用包装材料における積層体の最内樹脂層 1 4 には、C P P が好適に用いられる。最内樹脂層 1 4 に C P P を用いるのは、C P P 同士でのヒートシール性がよいこと、防湿性、耐熱性等のポリマー電池用包装材料の最内樹脂層 1 4 としての要求される保護物性を有し、また、ラミネート加工法の良さ、エンボス成形性の良さ等により、望ましい性質である。

前記 C P P としては、(1) 融点 1 5 0 °C 以上のホモタイプ、(2) 融点 1 3 0 °C 以上のエチレン-プロピレンとの共重合体 (ランダム共重合タイプ)、(3) 融点 1 1 0 °C 以上であるエチレン-ブテン-プロピレン共重合体 (ターポリマー) の単体又はブレンド物の単層あるいは多層品が用いられる。

また、前記 C P P には、密度が 9 0 0 k g / m ³ 以下の低結晶性のエチレン-ブテン共重合体、低結晶性のプロピレン-ブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレン-プロピレン共重合体、非晶性のプロピレン-エチレン共重合体等を 5 % 以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行うことも良い。

本発明において、基材層 1 1 とバリア層 1 2 とをドライラミネート法により貼り合わせる場合には、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリエーテル系、シアノアクリレート系、ウレタン系、有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、エポキシ系、ポリエステルウレタン系、イミド系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、シリコン系の各種接着剤 1 6 を用いることができる。

具体的実施例

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明

する。

化成処理は、いずれも、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム(3)化合物、リン酸からなる水溶液を、ロールコート法により、塗布し、皮膜温度が180℃以上となる条件において焼き付けた。クロムの塗布量は、10mg/m²(乾燥重量)である。

実施例3-1、比較例3-1および比較例3-3は、パウチタイプの外装体で、いずれも、50mm巾、長さは、80mmのビロータイプのパウチを製袋し、ポリマー電池本体を収納して密封シールした。

また、実施例3-2、比較例3-2および比較例3-4は、エンボスタイプの外装体で、エンボスは、片面エンボスタイプとして、成形型の凹部(キャビティ)の形状を30×50mm、深さ3.5mmとしてプレス成形して成形性の評価をした。

なお、各例とも、ポリマー電池のタブのシール部には、接着フィルムとして、厚さ20μmの不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレンからなるフィルムをタブのシール部に巻き付けてヒートシールした。

【実施例3-1】(パウチタイプ)

アルミニウム20μmの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ポリエステルフィルムをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、軟化点が120℃の酸変性PP20μmとPP樹脂30μmとを共押出し法により、前記酸変性PP側がアルミニウム面になるようにラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が150℃になる様に加熱して検体実施例3-1を得た。

【実施例3-2】(エンボスタイプ)

アルミニウム40μmの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン25μmをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、軟化点が120℃の酸性変性PP20μmとPP樹脂30μmとを共押出し法により、前記酸変性PP側がアルミニウム面になるようにラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が150℃になる様に加熱して検体実施例3-2を得た。

〔比較例 3-1〕（パウチタイプ）

アルミニウム 20 μm の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ポリエステルフィルムをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、軟化点が 120℃ の酸変性 PP 20 μm と PP 樹脂 30 μm とを共押出し法により、前記酸変性 PP 側がアルミニウム面になるようにラミネートして、積層体を検体実施例 3-1 とした。

〔比較例 3-2〕（エンボスタイプ）

アルミニウム 40 μm の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン 25 μm をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、軟化点が 120℃ の酸変性 PP 20 μm と PP 樹脂 30 μm とを共押出し法により、前記酸変性 PP 側がアルミニウム面になるようにラミネートした積層体を検体比較例 3-2 とした。

〔比較例 3-3〕（パウチタイプ）

アルミニウム 20 μm の一方の面に延伸ポリエステルフィルムをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、アルミニウムの他の面に、軟化点が 120℃ の酸変性 PP 20 μm と PP 樹脂 30 μm とを共押出し法により、前記酸変性 PP 側がアルミニウム面になるようにラミネートして、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150℃ になる様に加熱して検体比較例 3-3 を得た。

〔比較例 3-4〕（エンボスタイプ）

アルミニウム 40 μm の一方の面にナイロン 25 μm をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、アルミニウムの面に、軟化点が 120℃ の酸変性 PP 20 μm と PP 樹脂 30 μm とを共押出し法により、前記酸変性 PP 側がアルミニウム面になるようにラミネートして、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150℃ になる様に加熱して検体比較例 3-4 を得た。

<エンボス成形、包装>

得られた各検体の実施例 3-1、比較例 3-1 および比較例 3-3 はパウチとして製袋し、実施例 3-2、比較例 3-2 および比較例 3-4 はプレス成形し、それぞれポリマー電池本体を包装して下記の評価を行った。

<評価方法>

1) 成形時のデラミネーション

成形直後にアルミニウムと基材層とのデラミネーションの有無を確認した。

2) 耐内容物性

保存条件として、各検体を、60℃、90%RHの恒温槽に、7日間保存した後に、アルミニウムとキャストポリプロピレンとのデラミネーションの有無を確認した。

3) ヒートシール時のデラミネーション

ヒートシール直後にアルミニウムと最内樹脂層とのデラミネーションの有無を確認した。

<結果>

実施例3-1、実施例3-2ともに、エンボス成形時、ヒートシール時のデラミネーションはなく、耐内容物に起因するデラミネーションも認められなかった。

比較例3-1及び比較例3-2ともに、ヒートシール時におけるデラミネーションは認められなかった。比較例3-2におけるエンボス成形時のデラミネーションもなかった。しかし、比較例3-1及び比較例3-2ともに、内容物側のデラミネーションは100検体中、すべてに認められた。ただし、内容物側のデラミネーションはアルミニウム面の腐食によるものではなく、化成処理面と酸変性PP層との界面剥離であった。

比較例3-3及び比較例3-4共に、ヒートシール時に、それぞれ100検体中40、46検体にデラミネーションがあった。比較例3-4においてはエンボス成形時に、それぞれ100検体中22検体にデラミネーションが認められた。さらに、耐内容物性に起因するデラミネーションは100検体中、すべてに認められた。内容物側のデラミネーションはアルミニウム面の腐食に起因するものであった。

本発明のポリマー電池用包装材料におけるアルミニウムの両面に施した化成処理によって、エンボス成形時、及びヒートシール時の基材層とアルミニウムとの間でのデラミネーションの発生を防止することができ、また、ポリマー電池の電解質と水分との反応により発生するフッ化水素によるアルミニウム面の腐食を防

止できることにより、アルミニウムとの内容物側の層とのデラミネーションをも防止できる顕著な効果を示す。

また、最内樹脂層の製膜とラミネートが同時にできるので生産性がよく、また後加熱処理により、ポリマー電池用包装材料としての接着強度を得ることができてポリマー電池の外装体として利用することができる。

第4の実施の形態

本発明は、防湿性、耐内容物性、及び、生産性のよいポリマー電池用包装材料であって、バリア層の両面に化成処理を施し、ヒートシール性フィルム層をサンドイッチラミネート法によりラミネートし、その後、加熱により接着強度を向上することを特徴とする。

本発明者らは、エンボス成形時、ヒートシール時において、デラミネーションの発生のない積層体であって、また、耐内容物性のあるポリマー電池用の外装体として満足できる包装材料について鋭意研究の結果、アルミニウムの両面に化成処理を施し、また、アルミニウムの内容物側の前記化成処理面に、不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン等の酸変性PP（以下、PPaと記載することがある）を接着性樹脂として押出しポリプロピレンフィルムをサンドイッチラミネート法により積層した後、得られた積層体を後加熱することによって、前記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明のポリマー電池用包装材料の層構成は、図5（b）（c）に示すように、少なくとも基材層11と、接着層16と、化成処理層15aと、層状アルミニウム（アルミニウム層）12と、化成処理層15bと、接着樹脂層13と、最内樹脂層となるヒートシール層（ポリプロピレンフィルム）14からなる積層体10からなり、接着樹脂層13により、ポリプロピレンフィルム14がサンドイッチラミネートされ、さらに、後述する後加熱により接着強度の向上を図ったものである。ここで接着樹脂層13とヒートシール層14とにより最内層が構成される。

本発明は、図5（b）（c）に示すように、バリア層（アルミニウム層）12の両面に化成処理層15a、15bを設け、ポリプロピレンフィルム14をバリア層12の内面側に、接着樹脂13を押出してサンドイッチラミネートして積層し、さらに、形成された積層体10を後加熱により、接着樹脂の軟化点以上に加

熱するものである。

本発明におけるポリマー電池用包装材料の層構成は、図5 (b) (c) に示すように、少なくとも基材層11、化成処理層15a、バリア層12、化成処理層15b、接着樹脂層13およびヒートシール層14からなる積層体10であり、前記ヒートシール層14は、サンドイッチラミネート法により積層するものである。そして、前記ヒートシール性フィルム14は未延伸のポリプロピレン（以下、CPP）からなるものである。そして、図2に示すようなエンボスタイプの外装体本体5aの場合には、ポリマー電池本体2を包装する収納部となる凹部7を形成するために成形性の優れた積層体であることが要求される。次に、積層体の各層を構成する材料および貼り合わせについて説明する。

本発明における前記基材層11は、延伸ポリエステルまたはナイロンフィルムからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしては、ポリアミド樹脂、すなわち、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン6とナイロン6, 6との共重合体、ナイロン6, 10、ポリメタキシリレンアジパミド (MXD6) 等が挙げられる。

前記基材層11は、ポリマー電池として用いられる場合、外方のハード部分と直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールが存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、基材層は6 μ m以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては12~25 μ mである。

本発明においては、基材層11は耐ピンホール性および電池の外装体とした時の絶縁性を向上させるために、積層化することも可能である。

基材層11を積層体化する場合、基材層11が2層以上の樹脂層を少なくとも一つを含み、各層の厚みが6 μ m以上、好ましくは、12~25 μ mである。基材層を積層化する例としては、図示はしないが、次の1)~7) が挙げられる。

- 1) 延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 2) 延伸ナイロン／延伸ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性（包装機械、加工機械の中での搬送の安定性）、表面保護性（耐熱性、耐電解質性）を向上させるとともに、2次加工としてポリマー電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と基材層との摩擦抵抗を小さくする目的で、基材層を多層化し、基材層表面にフッ素系樹脂層、アクリル系樹脂層、シリコン系樹脂等を設けることが好ましい。例えば、基材層11として以下のものが考えられる。

- 3) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）
- 4) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）
- 5) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 6) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 7) アクリル系樹脂／延伸ナイロン（アクリル系樹脂はフィルム状、または液状コーティング後乾燥で硬化）

前記バリア層12は、外部からポリマー電池の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層単体のピンホール、及び加工適性（パウチ化、エンボス成形性）を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせるために厚さ15 μ m以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば、酸化珪素、アルミナ等を蒸着したフィルムなども挙げられるが、バリア層として好ましくは厚さが20～80 μ mのアルミニウムとする。

ピンホールの発生をさらに改善し、ポリマー電池の外装体本体のタイプをエンボスタイプとする場合、エンボス成形におけるクラックなどの発生のないものとするために、本発明者らは、バリア層として用いるアルミニウムの材質が、鉄含有量が0.3～9.0重量%、好ましくは0.7～2.0重量%とすることによって、鉄を含有していないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体を成形する時に側壁の形成も容易にできることを見出した。前記鉄含有量が、0.3重量%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、前記アルミニウムの鉄含有量が9.0重

量%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

また、冷間圧延で製造されるアルミニウムは焼きなまし（いわゆる焼鈍処理）条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本発明において用いるアルミニウムは焼きなましをしていない硬質処理品より、多少または完全に焼きなまし処理をした柔軟傾向にあるアルミニウムがよい。

前記、アルミニウムの柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工適性（バウチ化、エンボス成形）に合わせ適宜選定すればよい。たとえば、エンボス成形時のしわやピンホールを防止するためには、成形の程度に応じた焼きなましされた軟質アルミニウムを用いることができる。

本発明の課題に対して、本発明者らは、鋭意研究の結果、ポリマー電池用包装材料のバリア層12であるアルミニウム表、裏面に化成処理を施すことによって、前記包装材料として満足できる積層体とすることができた。前記化成処理とは、具体的にはリン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物等の耐酸性皮膜を形成することによってエンボス成形時のアルミニウムと基材層との間のデラミネーション防止と、ポリマー電池の電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特にアルミニウムの表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつ、アルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、エンボス成形時、ヒートシール時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止、電解質と水分との反応により生成するフッ化水素によるアルミニウム内面側でのデラミネーション防止効果が得られた。

各種の物質を用いて、アルミニウム面に化成処理を施し、その効果について研究した結果、前記耐酸性皮膜形成物質のなかでも、フェノール樹脂、フッ化クロム（3）化合物、リン酸の3成分から構成されたものを用いるリン酸クロメート処理が良好であった。

前記化成処理は、ポリマー電池の外装体本体がバウチタイプの場合には、アルミニウムの最内層側の片面だけでよい。

ポリマー電池の外装体本体がエンボスタイプの場合には、アルミニウム12の両面に化成処理することによって、エンボス成形の際のアルミニウム12と基材

層 1 1 との間のデラミネーションを防止することができる。アルミニウムの両面に化成処理した積層体をパウチタイプに用いてもよい。

前記化成処理面に、酸変性 P P を接着樹脂層 1 3 として押出して C P P をヒートシール層 1 4 としてサンドイッチラミネートすると、化成処理面への押出酸変性 P P 樹脂の接着性が悪く、その対策として、本発明者らは、前記化成処理面 1 5 a, 1 5 b に、酸変性 P P のエマルジョン液をロールコート法等により塗布し、乾燥後、170～200℃の温度で焼付けを行った後、前述の酸変性 P P を接着樹脂としてサンドイッチラミネートすると、その接着強度はよくなるが、前記焼付けの加工速度は極めて遅く、生産性の悪いものである。

そこで、本発明者らは、酸変性 P P の塗布、焼付けが無くとも、安定した接着強度を示す積層方法について鋭意研究の結果、基材層 1 1 と両面に化成処理したバリア層 1 2 の片面とをドライラミネートし、バリア層 1 2 の他の面に酸変性 P P の接着樹脂により、ヒートシール層となるポリプロピレンフィルムをサンドイッチラミネートして積層体 1 0 とした後、該積層体 1 0 を前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱することによって、所定の接着強度を有する積層体とすることができた。

前記加熱の具体的な方法としては、熱ロール接触式、熱風式、近または遠赤外線等の方法があるが、本発明においてはいずれの加熱方法でもよく、前述のように、接着樹脂がその軟化点温度以上に加熱できればよい。

また、別の方法としては、前記、サンドイッチラミネートの際に、アルミニウム 1 2 のヒートシール層 1 4 側の表面温度が接着樹脂層 1 3 としての酸変性 P P 樹脂の軟化点に到達する条件に加熱することによっても接着強度の安定した積層体とすることができた。

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体として、前記、基材層 1 1、バリア層 1 2、接着樹脂層 1 3、ヒートシール層 (C P P) 1 4 の他に、バリア層 1 2 とヒートシール層 1 4 との間に中間層を設けてもよい。中間層は、ポリマー電池用包装材料としての強度向上、バリア性の改善安定化などのために積層されることがある。

本発明の積層体における前記の各層には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製

品2次加工（パウチ化、エンボス成形）適性を向上、安定化する目的のために、コロナ処理、ブラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理をしてもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料における積層体のヒートシール層14には、CPPが好適に用いられる。ヒートシール層にCPPを用いるのは、CPP同士でのヒートシール性がよいこと、防湿性、耐熱性等のポリマー電池用包装材料のヒートシール層としての要求される保護物性を有し、また、ラミネート加工法の良さ、エンボス成形性の良さ等により、望ましい性質である。

前記CPPとしては、（1）融点150℃以上のホモタイプ、（2）融点130℃以上のエチレン-プロピレンとの共重合体（ランダム共重合タイプ）、（3）融点110℃以上であるエチレン-ブテン-プロピレン共重合体（ターポリマー）の単体又はブレンド物の単層あるいは多層品が用いられる。

また、前記CPPには、密度が900kg/m³以下の低結晶性のエチレン-ブテン共重合体、低結晶性のプロピレン-ブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレン-プロピレン共重合体、非晶性のプロピレン-エチレン共重合体等を5%以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料における基材層11とバリア層12の化成処理面15aとは、ドライラミネート法により貼り合わせることが望ましい。

前記、基材層11とアルミニウム12のリン酸クロメート処理面とのドライラミネートに用いる接着剤16としては、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリエーテル系、シアノアクリレート系、ウレタン系、有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、エポキシ系、ポリエステルウレタン系、イミド系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、シリコン系の各種接着剤を用いることができる。

具体的実施例

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

化成処理は、いずれも、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム（3）化合物、リン酸からなる水溶液を、ロールコート法により、塗布し、皮膜温度が

180℃以上となる条件において焼き付けた。クロムの塗布量は、10mg/m² (乾燥重量)である。

実施例4-1、比較例4-1及び比較例4-3は、パウチタイプの外装体で、いずれも、50mm巾、長さは、80mmのビロータイプのパウチを製袋し、ポリマー電池本体を収納して密封シールした。

また、実施例4-2、比較例4-2及び比較例4-4は、エンボスタイプの外装体で、いずれも片面エンボスタイプとし、成型型の凹部(キャビティ)の形状を30mm×50mm、深さ3.5mmとしてプレス成形して成形性の評価をした。

なお、各例とも、ポリマー電池のタブのシール部には、接着フィルムとして、厚さ20μmの不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレンからなるフィルムをタブのシール部に巻き付けてヒートシールした。

【実施例4-1】(パウチタイプ)

アルミニウム20μmの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ポリエステルフィルム(厚さ16μm)をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、軟化点120℃の酸変性PPを接着樹脂として、20μmの厚さに押出して、PPフィルム(厚さ30μm)をサンドイッチラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が150℃になる様に加熱して検体実施例4-1を得た。

【実施例4-2】(エンボスタイプ)

アルミニウム40μmの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン25μmをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、軟化点120℃の酸変性PPを接着樹脂として、20μmの厚さに押出して、PPフィルム(厚さ30μm)をサンドイッチラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が150℃になる様に加熱して検体実施例4-2を得た。

【比較例4-1】(パウチタイプ)

アルミニウム20μmの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ポリエステルフィルム12μmをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、

化成処理したアルミニウムの他の面に、軟化点 120℃の酸変性 PP を接着樹脂として、20 μ m の厚さに押出して、PP フィルム（厚さ 30 μ m）をサンドイッチラミネートして検体比較例 4-1 を得た。

〔比較例 4-2〕（エンボスタイプ）

アルミニウム 40 μ m の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン 25 μ m をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、軟化点 120℃の酸変性 PP を接着樹脂として、20 μ m の厚さに押出して、PP フィルム（厚さ 30 μ m）をサンドイッチラミネートして検体比較例 4-2 を得た。

〔比較例 4-3〕（パウチタイプ）

アルミニウム 20 μ m の一方の面に延伸ポリエステルフィルムをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、アルミニウムの他の面に、軟化点 120℃の酸変性 PP を接着樹脂として、20 μ m の厚さに押出して、PP フィルム（厚さ 30 μ m）をサンドイッチラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150℃になる様に加熱して検体比較例 4-3 を得た。

〔比較例 4-4〕（エンボスタイプ）

アルミニウム 40 μ m の一方の面にナイロン 25 μ m をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、アルミニウムの他の面に、軟化点 120℃の酸変性 PP を接着樹脂として、20 μ m の厚さに押出して、PP フィルム（厚さ 30 μ m）をサンドイッチラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150℃になる様に加熱して検体比較例 4-4 を得た。

<エンボス成形、包装>

得られた各検体の実施例 4-1、比較例 4-1 および比較例 4-3 はパウチとして製袋し、実施例 4-2、比較例 4-2 および比較例 4-4 はプレス成形し、それぞれポリマー電池本体を包装して下記の評価を行った。

<評価方法>

1) 成形時のデラミネーション

成形直後にアルミニウムと基材層とのデラミネーションの有無を確認した。

2) 耐内容物性

保存条件として、各検体を、60℃、90%RHの恒温槽に、7日間保存した後に、アルミニウムとCPPのデラミネーションの有無を確認した。

3) ヒートシール時のデラミネーション

ヒートシール直後にアルミニウムと最内樹脂層とのデラミネーションの有無を確認した。

<結果>

実施例4-1、実施例4-2ともに、エンボス成形時、ヒートシール時のデラミネーションはなく、耐内容物に起因するデラミネーションも認められなかった。

比較例4-1及び比較例4-2ともに、ヒートシール時におけるデラミネーションは認められなかった。比較例4-2におけるエンボス成形時のデラミネーションもなかった。しかし、比較例4-1及び比較例4-2ともに、内容物側のデラミネーションは100検体中、すべてに認められた。ただし、内容物側のデラミネーションはアルミニウム面の腐食によるものではなく、化成処理面と酸変性PP層との界面剥離であった。

比較例4-3及び比較例4-4共に、ヒートシール時に、それぞれ100検体中40、46検体にデラミネーションがあった。比較例4-4においてはエンボス成形時に、それぞれ100検体中22検体にデラミネーションが認められた。さらに、耐内容物性に起因するデラミネーションは100検体中、すべてに認められた。内容物側のデラミネーションはアルミニウム面の腐食に起因するものであった。

本発明のポリマー電池用包装材料におけるアルミニウムの両面に施した化成処理によって、エンボス成形時、及びヒートシール時の基材層とアルミニウムとの間でのデラミネーションの発生を防止することができ、また、ポリマー電池の電解質と水分との反応により発生するフッ化水素によるアルミニウム面の腐食を防止できることにより、アルミニウムと内容物側の層とのデラミネーションをも防止できる顕著な効果を示す。

また、ヒートシール層のCPPフィルムは、酸変性PPを接着性樹脂としてサンドイッチラミネート法により積層できるので生産性がよく、また後加熱処理により、ポリマー電池用包装材料としての接着強度を得ることができてポリマー電

池の外装体として利用することができる。

第5の実施の形態

本発明は、防湿性、耐内容物性、及び、生産性のよいポリマー電池用包装材料であって、バリア層の両面に化成処理を施し、バリア層の内容物側に接着樹脂層および最内樹脂層を共押し出し法を用いて製膜し、その後、加熱により接着強度を向上することを特徴とする。

本発明者らは、エンボス成形時、ヒートシール時において、デラミネーションの発生のない積層体であって、また、耐内容物性のあるポリマー電池用の外装体として満足できる包装材料について鋭意研究の結果、アルミニウムの両面に化成処理を施し、また、アルミニウムの内容物側の化成処理面に、不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン等の酸変性PP（以下、PPaと記載することがある）を接着樹脂層として設け、および最内層としてエチレンとブテンとプロピレンの3成分共重合体からなるターポリマー（以下、T-PPと記載することがある）とすることで、前記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。さらに、その製造方法としてアルミニウムの両面に化成処理を施し、また、アルミニウムの内容物側の化成処理面に、不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン等の酸変性PP（以下、PPaと記載することがある）を接着性樹脂としてターポリマー樹脂とともに共押し出し法により積層した後、得られた積層体を後加熱することによって、前記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明のポリマー電池用包装材料の層構成は、図5（b）（c）に示すように、少なくとも基材層11と、接着層16と、化成処理層15aと、層状アルミニウム（アルミニウム層）12と、化成処理層15bと、接着樹脂層13と、最内樹脂層（エチレンとブテンとポリプロピレンの3成分共重合からなるターポリマーフィルム）14とからなる積層体10からなり、前記接着樹脂層13と最内樹脂層14とが共押し出し法により製膜される。また得られる積層体10を後述する後加熱により接着強度の向上を図っている。ここで接着樹脂層13と最内樹脂層14とによって最内層が構成される。

本発明は、図5（b）（c）に示すように、バリア層（アルミニウム層）12

の両面に化成処理層 15 a, 15 b を設け、エチレンとブテンとポリプロピレンの 3 成分共重合からなるターポリマーフィルム 14 をバリア層 12 の内面側に、接着樹脂 13 とともに共押出しして積層し、さらに、形成された積層体を後加熱により、接着樹脂の軟化点以上に加熱するものである。

本発明におけるポリマー電池用包装材料の層構成は、図 5 (b) (b) に示すように、少なくとも基材層 11、化成処理層 15 a、バリア層 12、化成処理層 15 b、接着樹脂層 13 および最内樹脂層 14 からなる積層体 10 であり、前記最内樹脂層 14 は、接着樹脂層 13 とともに共押出し法を用いて積層される。そして、前記最内樹脂層 14 は未延伸のエチレンとブテンとポリプロピレンの 3 成分共重合からなるターポリマー（以下、T-PP）からなるものである。そして、図 2 に示すようなエンボスタイプの外装体本体 5 a の場合には、ポリマー電池本体 2 を包装する収納部となる凹部 7 を形成するために成形性の優れた積層体であることが要求される。次に、積層体の各層を構成する材料および貼り合わせについて説明する。

本発明における前記基材層 11 は、延伸ポリエステルまたはナイロンフィルムからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしては、ポリアミド樹脂、すなわち、ナイロン 6、ナイロン 6, 6、ナイロン 6 とナイロン 6, 6 との共重合体、ナイロン 6, 10、ポリメタキシリレンアジバミド (MXD 6) 等が挙げられる。

前記基材層 11 は、ポリマー電池として用いられる場合、外方のハード部分と直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールが存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、基材層 11 は 6 μ m 以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては 12 ~ 25 μ m である。

本発明においては、基材層 11 は耐ピンホール性および電池の外装体とした時の絶縁性を向上させるために、積層化することも可能である。

基材層 11 を積層体化する場合、基材層 11 が 2 層以上の樹脂層を少なくとも

一つを含み、各層の厚みが $6\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $12\sim 25\mu\text{m}$ である。基材層11を積層化する例としては、図示はしないが、次の1)～7)が挙げられる。

1) 延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

2) 延伸ナイロン／延伸ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性（包装機械、加工機械の中での搬送の安定性）、表面保護性（耐熱性、耐電解質性）を向上させるとともに、2次加工としてポリマー電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と基材層11との摩擦抵抗を小さくする目的で、基材層11を多層化し、基材層11表面にフッ素系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂等を設けることが好ましい。例えば、基材層11として以下のものが考えられる。

3) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）

4) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）

5) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

6) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

7) アクリル系樹脂／延伸ナイロン（アクリル系樹脂はフィルム状、または液状コーティング後乾燥で硬化）

前記バリア層12は、外部からポリマー電池の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層単体のピンホール、及び加工適性（パウチ化、エンボス成形性）を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせるために厚さ $15\mu\text{m}$ 以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば、酸化珪素、アルミナ等を蒸着したフィルムなども挙げられるが、バリア層として好ましくは厚さが $20\sim 80\mu\text{m}$ のアルミニウムとする。

ピンホールの発生をさらに改善し、ポリマー電池の外装体本体のタイプをエンボスタイプとする場合、エンボス成形におけるクラックなどの発生のないものとするために、本発明者らは、バリア層として用いるアルミニウムの材質が、鉄含有量が $0.3\sim 9.0$ 重量%、好ましくは $0.7\sim 2.0$ 重量%とすることによ

って、鉄を含有していないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体を成形する時に側壁の形成も容易にできることを見出した。前記鉄含有量が、0.3重量%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、前記アルミニウムの鉄含有量が9.0重量%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

また、冷間圧延で製造されるアルミニウムは焼きなまし（いわゆる焼鈍処理）条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本発明において用いるアルミニウムは焼きなましをしていない硬質処理品より、多少または完全に焼きなまし処理をした柔軟傾向にあるアルミニウムがよい。

前記、アルミニウムの柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工適性（バウチ化、エンボス成形）に合わせ適宜選定すればよい。たとえば、エンボス成形時のしわやピンホールを防止するためには、成形の程度に応じた焼きなましされた軟質アルミニウムを用いることができる。

本発明の課題に対して、本発明者らは、鋭意研究の結果、ポリマー電池用包装材料のバリア層12であるアルミニウム表、裏面に化成処理を施すことによって、前記包装材料として満足できる積層体とすることができた。前記化成処理とは、具体的にはリン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物等の耐酸性皮膜を形成することによってエンボス成形時のアルミニウムと基材層との間のデラミネーション防止と、ポリマー電池の電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特にアルミニウムの表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつ、アルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、エンボス成形時、ヒートシール時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止、電解質と水分との反応により生成するフッ化水素によるアルミニウム内面側でのデラミネーション防止効果が得られた。

各種の物質を用いて、アルミニウム面に化成処理を施し、その効果について研究した結果、前記耐酸性皮膜形成物質のなかでも、フェノール樹脂、フッ化クロム（3）化合物、リン酸の3成分から構成されたものを用いるリン酸クロメート

処理が良好であった。

前記化成処理は、ポリマー電池の外装体本体がパウチタイプの場合には、アルミニウムの最内層側の片面だけでよい。

ポリマー電池の外装体がエンボスタイプの場合には、アルミニウムの両面に化成処理することによって、エンボス成形の際のアルミニウムと基材層との間のデラミネーションを防止することができる。アルミニウムの両面に化成処理した積層体をパウチタイプに用いてもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料におけるバリア層 12 より内面側は、図 10 に示すような装置を用いて共押出し法により形成するものであり、アルミニウムの化成処理面に、接着樹脂層 13 と最内樹脂層 14 とを共押出しにより製膜され接着される。そして、最内樹脂層 14 としては、ヒートシール性を有し、耐熱性、防湿性およびプレス成形性などの必要物性を有するエチレンとブテンとポリプロピレンの 3 成分共重合からなるターポリマー樹脂を用いることが望ましい。そして、アルミニウムの化成処理面に対して接着性のよい酸変性 PP とターポリマーとを共押出しして、前記酸変性 PP 層をアルミニウム側に積層体とする。

本発明のポリマー電池用包装材料においては、アルミニウムの内容物側の化成処理面に設けられる接着樹脂層 13 として不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン等の酸変性 PP（以下、PPa と記載することがある）層を用いる。該酸変性 PP 層 13 を設けることによって、アルミニウムを腐食することを防止し、また最内樹脂層 14 であるターポリマーの接着を安定化させる効果がある。

また、アルミニウム 12 の化成処理面に、酸変性 PP 13 と最内層 14 とを共押出しすると、ラミネート加工として生産性は優れているが、その接着強度はポリマー電池用包装材料として用いる場合に必要な強度が得られない。

そこで、本発明者らは、安定した接着強度を示す積層方法について鋭意研究の結果、基材層 11 と両面に化成処理したバリア層 12 の片面とをドライラミネートし、バリア層 12 の他の面に酸変性 PP からなる接着樹脂層 13 と最内樹脂層 14 となるエチレンとブテンとポリプロピレンの 3 成分共重合からなるターポリマーを共押出し法にて積層体 10 とした後、該積層体 10 を前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱することによって、所定の接着強度を有する積層体

とすることができた。

前記加熱の具体的な方法としては、熱ロール接触式、熱風式、近または遠赤外線等の方法があるが、本発明においてはいずれの加熱方法でもよく、前述のように、接着樹脂がその軟化点以上に加熱できればよい。

また、別の方法としては、前記、共押出しラミネートの際に、アルミニウム 1 2 の最内樹脂層 1 4 側の表面温度が酸変性 P P 樹脂の軟化点に到達する条件に加熱することによっても接着強度の安定した積層体とすることができた。

前記酸変性 P P は (1) ビガット軟化点 1 1 5 °C 以上、融点 1 5 0 °C 以上のホモタイプ、(2) ビガット軟化点 1 0 5 °C 以上、融点 1 3 0 °C 以上のエチレンープロピレンとの共重合体 (ランダム共重合タイプ) (3) 融点 1 1 0 °C 以上であるエチレンーブテンープロピレン共重合体 (ターポリマー) をベースレジンとし、不飽和カルボン酸を用い酸変性重合した単体又はブレンド物である。

また、前記酸変性 P P には、密度が 9 0 0 k g / m ³ 以下の低結晶性のエチレンーブテン共重合体、低結晶性のプロピレンーブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレンープロピレン共重合体、非晶性のプロピレンーエチレン共重合体やエチレンーブテンープロピレン共重合体等を 5 % 以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。

さらに、前記酸変性 P P には、エチレンとブテンとプロピレンの 3 成分共重合体からなるターポリマーを 5 % 以上添加することでさらに柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行うことも良い。

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体 1 0 として、前記、基材層 1 1、バリア層 1 2、接着樹脂層 1 3、最内樹脂層 (T-P P) 1 4 の他に、バリア層と最内層との間に中間層を設けてもよい。中間層は、ポリマー電池用包装材料としての強度向上、バリア性の改善安定化などのために積層されることがある。

本発明の積層体 1 0 における前記の各層には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製品 2 次加工 (パウチ化、エンボス成形) 適性を向上、安定化する目的のために、コロナ処理、ブラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理をしてもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料における積層体 1 0 の最内樹脂層 1 4 には、

T-P P が好適に用いられる。最内樹脂層 14 に T-P P を用いるのは、T-P P 同士でのヒートシール性がよいこと、防湿性、耐熱性等のポリマー電池用包装材料の最内樹脂層としての要求される保護物性を有し、また、ラミネート加工法の良さ、エンボス成形性の良さ等により、望ましい性質であることがその理由である。

前記 T-P P としては、厚さ 30~100 μm 、融点 (120°C 以上) のエチレンとブテンとプロピレンの 3 成分共重合体からなるターポリマーを用いることが望ましい。好ましくは、ターポリマーを 5% 以上含むポリプロピレン樹脂層、あるいは、ターポリマーを 5% を以上含むポリプロピレン樹脂層を少なくとも 1 層含む多層構成である。その、層構成を具体的に示すと、

- (1) ターポリマー単体
- (2) ターポリマー+ポリプロピレン
- (3) ターポリマー/LLDPE/ターポリマー
- (4) ターポリマー+ポリプロピレン/LLDPE/ターポリマー+ポリプロピレン
- (5) ターポリマー+ポリプロピレン/ポリプロピレン/ターポリマー+ポリプロピレン
- (6) ターポリマー+ポリプロピレン/ポリプロピレン+LLDPE/ターポリマー+ポリプロピレン
- (7) ターポリマー+ポリプロピレン/ポリプロピレン+ターポリマー/ターポリマー+ポリプロピレン

{略号等の説明 + : ブレンド、ターポリマーとポリプロピレンとのブレンドの場合、ターポリマーは 5% 以上とする、/ : 共押出しを示す、ポリプロピレンはいずれもランダム重合タイプである}

また、前記 T-P P には、密度が 900 kg/m^3 以下の低結晶性のエチレン-ブテン共重合体、低結晶性のプロピレン-ブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレン-プロピレン共重合体、非晶性のプロピレン-エチレン共重合体等を 5% 以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料における基材層 1 1 とバリア層 1 2 の化成処理面 1 5 a とは、ドライラミネート法により貼り合わせることが望ましい。

前記、基材層 1 1 とアルミニウム 1 2 のリン酸クロメート処理面とのドライラミネートに用いる接着剤 1 6 としては、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリエーテル系、シアノアクリレート系、ウレタン系、有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、エポキシ系、ポリエステルウレタン系、イミド系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、シリコン系の各種接着剤を用いることができる。

具体的実施例

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

化成処理は、いずれも、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム (■) 化合物、リン酸からなる水溶液を、ロールコート法により、塗布し、皮膜温度が 180℃以上となる条件において焼き付けた。クロムの塗布量は、10 mg/m² (乾燥重量) である。

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

実施例および比較例共に基材層はナイロン 25 μm、バリア層はアルミニウム 40 μm とした。

実施例に用いた最内樹脂層は、後述のエチレン-ブテン-プロピレン共重合体を含む層とした。

また、エンボスは片面エンボスとし、成形部の凹部 (キャビティ) の形状は、30 mm×50 mm、深さ 3.5 mm として成形して成形性の評価をした。

実施例中で用いた、酸変性 PP は、軟化点 105℃、融点 146℃のランダムタイプポリプロピレンベース不飽和カルボン酸酸変性 PP を用いた。

[実施例 5-1]

アルミニウム 40 μm の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン 25 μm をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、厚さ 20 μm の酸変性 PP を接着樹脂として、厚さ 30 μm の次の

(1) から (6) からなるエチレン-ブテン-プロピレン共重合体の構成で共押

出しラミネート法により積層して検体実施例 5-1 を得た。

(1) ターポリマー

(2) ターポリマー 5% + PP 95%

(3) ターポリマー 50% + PP 05%

(4) ターポリマー 80% + PP 20%

(5) ターポリマー / PP / ターポリマー

(6) ターポリマー / PP + LLDPE / ターポリマー

{略号等の説明 + : ブレンド、/ : 共押出し、PP : ランダム重合タイプのポリプロピレン、LLDPE : 直鎖状低密度ポリエチレン}

得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 140℃ となるように加熱して検体実施例 5-1 を得た。

[実施例 5-2]

アルミニウム 40 μm の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン 25 μm をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、厚さ 20 μm の酸変性 PP にターポリマー 10% を添加した樹脂と、厚さ 30 μm の (ターポリマー 5% + PP 95%) のブレンド樹脂とを共押出しラミネート法により積層して検体実施例 5-2 を得た。

[実施例 5-3]

アルミニウム 40 μm の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン 25 μm をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、厚さ 20 μm の酸変性 PP にターポリマー 50% を添加した樹脂と、厚さ 30 μm の (ターポリマー 5% + PP 95%) のブレンド樹脂とを共押出しラミネート法により積層して検体実施例 5-3 を得た。

[比較例 5-1]

アルミニウム 40 μm の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン 25 μm をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、厚さ 20 μm の酸変性 PP と厚さ 30 μm のポリプロピレン (ホモタイプ、融点 151℃) とを共押出しラミネート法により積層し、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150℃ となるように加熱して検体実施例 5-1 を得

た。

[比較例 5-2]

アルミニウム $40\ \mu\text{m}$ の一方の面にナイロン $25\ \mu\text{m}$ をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、アルミニウムの他の面に、厚さ $20\ \mu\text{m}$ 、融点 120°C の酸変性 PP を接着樹脂とし、厚さ $30\ \mu\text{m}$ で、実施例 1 で使用した (1) から (6) のターポリマーを含む、構成の樹脂層と共押出しラミネート法により積層体を得、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150°C になる様に加熱して検体比較例 5-2 を得た。

<エンボス成形、包装>

得られた各検体はプレス成形し、それぞれポリマー電池本体を包装して下記の評価を行った。

<評価方法>

1) 成形時のデラミネーション

成形直後にアルミニウムと基材層とのデラミネーションの有無を確認した。

2) 耐内容物性

保存条件として、各検体を、 60°C 、 $90\%\text{RH}$ の恒温槽に、7 日間保存した後に、アルミニウムと T-PP のデラミネーションの有無を確認した。

3) ヒートシール時のデラミネーション

ヒートシール直後にアルミニウムと最内樹脂層とのデラミネーションの有無を確認した。

<結果>

実施例 5-1、実施例 5-2 および実施例 5-3 の積層体においては、成形時、ヒートシール時ともに問題なく、アルミニウムと基材層とのデラミネーションは見られなかった。また、耐内容物性のデラミネーションも無かった。さらに、成形時の最内層のクラックと折り曲げ加工時の最内層のクラックも無かった。

しかし、比較例 5-1 においては、成形時、ヒートシール時ともに問題なく、アルミニウムと基材層とのデラミネーションは見られなかった。また、耐内容物性のデラミネーションも無かったが、成形時の最内層のクラックが 100 検体すべて、折り曲げ加工時の最内層のクラックは 100 検体中 46 検体発生していた。

また、比較例 5 - 2 は成形時、ヒートシール時それぞれの段階で 100 検体の内、48 検体において、デラミネーションが見られた。耐内容物性においては、100 検体中、すべてにデラミネーションが観察された。また、成形時の最内層のクラックと折り曲げ加工時の最内層のクラック発生は 100 検体中、観察されなかった。

本発明のポリマー電池用包装材料におけるアルミニウムの両面に施した化成処理によって、エンボス成形時、及びヒートシール時の基材層とアルミニウムとの間でのデラミネーションの発生を防止することができ、また、ポリマー電池の電解質と水分との反応により発生するフッ化水素によるアルミニウム面の腐食を防止できることにより、アルミニウムとの内容物側の層とのデラミネーションをも防止できる顕著な効果を示す。

また、最内層の T-P P フィルムは、酸変性 P P を接着性樹脂と共押出し法により積層できるので生産性がよく、また後加熱処理により、ポリマー電池用包装材料としての接着強度を得ることができてポリマー電池の外装体として利用することができる。

第 6 の実施の形態

本発明は、防湿性、耐内容物性、及び、生産性の良いポリマー電池用包装材料であって、バリア層の両面に化成処理を施し、ヒートシール性フィルム層をサンドイッチラミネート法によりラミネートし、その後、加熱により接着強度を向上することを特徴とする。

本発明者らはアルミニウムの両面に化成処理を施し、また、アルミニウムの内容物側の化成処理面に不飽和カルボン酸クラフトランダムプロピレン等の酸変性 P P (以下、P P a と記載することがある) を接着樹脂層として設けること、及び、ヒートシール層としてエチレンとブテンとプロピレンの 3 成分共重合体からなるターポリマーとすることで、前記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。さらに、その製造方法としてアルミニウムの両面に化成処理を施し、また、アルミニウムの内容物側の化成処理面に、不飽和カルボン酸クラフトランダムプロピレン等の酸変性 P P (以下、P P a と記載することがある) を接着性樹脂として押出しターポリマーフィルムをサンドイッチラミネート法によ

り積層した後、得られた積層体を後加熱することによって、前記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明のポリマー電池用包装材料の層構成は、図5 (b) (c) に示すように、少なくとも基材層11と、接着層16と、化成処理層15aと、層状アルミニウム(アルミニウム層)12と、化成処理層15bと、接着樹脂層13と、ヒートシール層(エチレンとブテンとプロピレンの3成分共重合からなるターポリマーフィルム)14とからなる積層体10からなり、接着樹脂層13により、エチレンとブテンとポリプロピレンの3成分共重合からなるターポリマーフィルム14がサンドイッチラミネートされ、さらに、後述する後加熱により接着強度の向上を図っている。

ここで接着樹脂層13とヒートシール層(最内樹脂層)とにより最内層が構成される。

本発明は、図5 (b) (c) に示すように、バリア層(アルミニウム層)12の両面に化成処理層15a、15bを設け、エチレンとブテンとポリプロピレン3成分共重合からなるターポリマーフィルム14をバリア層12の内面側に、接着樹脂13を押出でサンドイッチラミネートして積層し、さらに、形成された積層体を後加熱により、接着樹脂の軟化点以上に加熱するものである。

本発明におけるポリマー電池用包装材料の層構成は、図5 (b) (c) に示すように、少なくとも基材層11、化成処理層15a、バリア層12、化成処理層15b、接着樹脂層13およびヒートシール層14からなる積層体10であり、前記ヒートシール層14は、サンドイッチラミネート法により積層するものである。そして、前記ヒートシール性フィルム14は未延伸のエチレンとブテンとポリプロピレンの3成分共重合からなるターポリマー(以下、T-PP)から成るものである。そして、図2に示すようなエンボスタイプの外装体本体5aの場合には、ポリマー電池本体2を包装する収納部となる凹部7を形成するために成形性の優れた積層体であることが要求される。次に、積層体の各層を構成する材料および貼り合わせについて説明する。

本発明における前記基材層11は、延伸ポリエステルまたはナイロンフィルムからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、

ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしては、ポリアミド樹脂、すなわち、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン6とナイロン6, 6との共重合体、ナイロン6, 10、ポリメタキシリレンアジバミド (MXD6) 等が挙げられる。

前記基材層11は、ポリマー電池として用いられる場合、外方のハード部分と直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールが存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、最外層は6 μm 以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては12~25 μm である。

本発明に置いては、基材層11は耐ピンホール性および電池の外装体とした時の絶縁性を向上させるために、積層化することも可能である。

基材層11を積層体化する場合、基材層11は2層以上の樹脂層を少なくとも一つを含み、各層の厚みが6 μm 以上、好ましくは、12~25 μm である。最外層を積層化する例としては、図示はしないが次の1)~7)が挙げられる。

- 1) 延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン
- 2) 延伸ナイロン/延伸ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性（包装機械、加工機械の中での搬送の安定性）、表面保護性（耐熱性、耐電解質性）を向上させるとともに、2次加工としてポリマー電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と最外層との摩擦抵抗を小さくする目的で、基材層11を多層化、最外層表面にフッ素系樹脂層、アクリル系樹脂層、シリコン系樹脂層等を設けることが好ましい。例えば、基材層11として以下のものが考えられる。

- 3) フッ素系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）
- 4) シリコン系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート（シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）
- 5) フッ素系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン
- 6) シリコン系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン

7) アクリル系樹脂／延伸ナイロン（アクリル系樹脂はフィルム状、または液状コーティング後乾燥で硬化）

前記バリア層 1 2 は、外部からポリマー電池の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層単体のピンホール、及び加工適性（パウチ化、エンボス成形性）を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせるために厚さ 15 μm 以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば、酸化珪素、アルミナ等を蒸着したフィルムなども挙げられるが、バリア層として好ましくは厚さが 20 ～ 80 μm のアルミニウムとする。

ピンホールの発生をさらに改善し、ポリマー電池の外装体本体のタイプをエンボスタイプとする場合、エンボス成形におけるクラックなどの発生のないものとするために、本発明者らは、バリア層として用いるアルミニウムの材質が、鉄含有量が 0.3 ～ 0.9 重量%、好ましくは 0.7 ～ 2.0 重量%とすることによって、鉄を含有していないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体を成形する時に側壁の形成も容易にできることを見出した。前記鉄含有量が、0.3 重量%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、前記アルミニウムの鉄含有量が 9.0 重量%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

また、冷間圧延で製造されるアルミニウムは焼きなまし（いわゆる焼鈍処理）条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本発明において用いるアルミニウムは焼きなましをしていない硬質処理品より、多少または完全に焼きなまし処理をした軟質傾向にあるアルミニウムがよい。

前記、アルミニウムの柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工適性（パウチ化、エンボス成形）に合わせ適宜選定すればよい。たとえば、エンボス成形時のしわやピンホールを防止するためには、成形の程度に応じた焼きなましされた軟質アルミニウムを用いることができる。

本発明の課題に対して、本発明者らは、鋭意研究の結果、ポリマー電池用包装材料のバリア層 1 2 であるアルミニウム表、裏面に化成処理を施すことによって、

前記包装材料として満足できる積層体とすることができた。前記化成処理とは、具体的にはリン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物等の耐酸性皮膜を形成することによってエンボス成形時のアルミニウムと基材層との間のデラミネーション防止と、ポリマー電池の電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特にアルミニウムの表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつ、アルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、エンボス成形時、ヒートシール時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止、電解質と水分との反応により生成するフッ化水素によるアルミニウム内面側でのデラミネーション防止効果が得られた。

各種の物質を用いて、アルミニウム面に化成処理を施し、その効果について研究した結果、前記耐酸性皮膜形成物質のなかでも、フェノール樹脂、フッ化クロム（■）化合物、リン酸の3成分から構成されたものを用いるリン酸クロメート処理が良好であった。

前記化成処理は、ポリマー電池の外装体本体がパウチタイプの場合には、アルミニウム12の最内樹脂層14側の片面だけでよい。

ポリマー電池の外装体本体がエンボスタイプの場合には、アルミニウムの両面に化成処理することによって、エンボス成形の際のアルミニウム12と基材層11との間のデラミネーションを防止することができる。アルミニウムの両面に化成処理した積層体をパウチタイプに用いてもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料においては、アルミニウム12の内容物側の化成処理面に、接着樹脂層13として不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン等の酸変性PP（以下、PPaと記載することがある）層を設ける。該酸変性PP層を設けることによって、アルミニウムを腐食することを防止し、またヒートシール層であるターポリマーの接着を安定化させる効果がある。

さらに、本発明者らは、安定した接着強度を示す積層方法について鋭意研究の結果、基材層11と両面に化成処理したバリア層12の片面とをドライラミネートし、バリア層の他の面に酸変性PPを接着樹脂13としてヒートシール層14となるエチレンとブテンとポリプロピレンの3成分共重合からなるターポリマーフィルム（以下、T-PPと記載することがある）をサンドイッチラミネートし

て積層体 10 とした後、該積層体を前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱することによって、所定の接着強度を有する積層体とすることができた。

前記加熱の具体的な方法としては、熱ロール接触式、熱風式、近または遠赤外線等の方法があるが、本発明においてはいずれの加熱方法でもよく、前述のように、接着樹脂がその軟化点温度以上に加熱できればよい。

また、別の方法としては、前記、サンドイッチラミネートの際に、アルミニウム 12 のヒートシール層 14 側の表面温度が酸変性 PP 樹脂 13 の軟化点に到達する条件に加熱することによっても接着強度の安定した積層体とすることができた。

前記ターポリマーは、エチレン-ブテン-プロピレン共重合体をベースレジンとし、前記酸変性 PP は (1) ビカット軟化点 115℃以上、融点 150℃以上のホモタイプ、(2) ビカット軟化点 105℃以上、融点 130℃以上のエチレン-プロピレンとの共重合体 (ランダム共重合タイプ) (3) 融点 110℃以上である不飽和カルボン酸を用い酸変性重合した単体又はブレンド物である。

また、前記酸変性 PP には、密度が 900 kg/m³ 以下の低結晶性のエチレン-ブテン共重合体、低結晶性のプロピレン-ブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレン-プロピレン共重合体、非晶性のプロピレン-エチレン共重合体やエチレン-ブテン-プロピレン共重合体等を 5% 以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。

さらに、前記酸変性 PP には、エチレンとブテンとポリプロピレンの 3 成分共重合体からなるターポリマーを 5% 以上含む添加することでさらに柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行うことも良い。

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体 10 として、前記、基材層 11、バリア層 12、接着樹脂層 13、ヒートシール層 14 の他に、バリア層 12 とヒートシール層 14 との間に中間層を設けてもよい。中間層は、ポリマー電池用包装材料としての強度向上、バリア性の改善安定化などのために積層されることがある。

本発明の積層体における前記の各層には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製品 2 次加工 (パウチ化、エンボス成形) 適性を向上、安定化する目的のために、

コロナ処理、ブラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理をしてもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料における積層体10のヒートシール層14には、T-P Pが好適に用いられる。ヒートシール層にT-P Pを用いるのは、T-P P同士でのヒートシール性がよいこと、防湿性、耐熱性等のポリマー電池用包装材料のヒートシール層としての要求される保護物性を有し、また、ラミネート加工性の良さ、エンボス成形性の良さ等により、望ましい材質だからである。

前記T-P Pとしては、厚さ30～100 μ m、融点(120℃以上)のエチレンとブテンとプロピレンの3成分共重合体からなるターポリマーを用いることが望ましい。好ましくは、ターポリマーを5%以上含むポリプロピレン樹脂層、あるいは、ターポリマーを5%以上含むポリプロピレン樹脂層を少なくとも1層含む多層構成である。その、層構成を具体的に示す。

(1) ターポリマー単体

(2) ターポリマー+ポリプロピレン

(3) ターポリマー/LLDPE/ターポリマー

(4) ターポリマー+ポリプロピレン/LLDPE/ターポリマー+ポリプロピレン

(5) ターポリマー+ポリプロピレン/ポリプロピレン/ターポリマー+ポリプロピレン

(6) ターポリマー+ポリプロピレン/ポリプロピレン+LLDPE/ターポリマー+ポリプロピレン

(7) ターポリマー+ポリプロピレン/ポリプロピレン+ターポリマー/ターポリマー+ポリプロピレン

{略号等の説明 +: ブレンド、ターポリマーとポリプロピレントのブレンドの場合、ターポリマーは5%以上とする、/: 共押出しを示す、ポリプロピレンはいずれもランダム重合タイプである}

また、前記T-P Pには、密度が900kg/m³以下の低結晶性のエチレン-ブテン共重合体、低結晶性のプロピレン-ブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレン-プロピレン共重合体、非晶性のプロピレン-エチレン共重合体等を5

%以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料における基材層11とバリア層12の化成処理面15aとは、ドライラミネーション法によって貼り合わせることが望ましい。

前記、基材層11とアルミニウム12のリン酸クロメート処理面とのドライラミネートに用いる接着剤16としては、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリエーテル系、シアノアクリレート系、ウレタン系、有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、エポキシ系、ポリエステルウレタン系、イミド系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、シリコン系の各種接着剤を用いることができる。

具体的実施例

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

化成処理は、いずれも、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム(■)化合物、リン酸からなる水溶液を、ロールコート法により、塗布し、皮膜温度が180℃以上となる条件において焼き付けた。クロムの塗布量は、10mg/m²(乾燥重量)である。

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

実施例および比較例共に基材層はナイロン25μm、バリア層はアルミニウム40μmとした。

実施例に用いた最内樹脂層は、後述のエチレン-ブテン-プロピレン共重合体を含む層とした。

また、エンボスは片面エンボスとし、成形部の凹部(キャビティ)の形状は、30mm×50mm、深さ3.5mmとして成形して成形性の評価をした。

実施例中で用いた、酸変性PPは、軟化点105℃、融点146℃のランダムタイプポリプロピレンベース不飽和カルボン酸変性PPを用いた。

[実施例6-1]

アルミニウム40μmの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン25μmをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他

の面に、酸変性PPを接着樹脂として、20 μ mの厚さに押出して、次の(1)～(6)のエチレン-ブテン-プロピレン共重合体からなるフィルム(最内層、厚さ30 μ m)をサンドイッチラミネート法により積層して検体実施例6-1を得た。

(1) ターポリマー

(2) ターポリマー5%+PP95%

(3) ターポリマー50%+PP50%

(4) ターポリマー80%+PP20%

(5) ターポリマー/PP/ターポリマー

(6) ターポリマー/PP+LLDPE/ターポリマー

{略号等の説明 +:ブレンド、/:共押出し、PP:ランダム重合タイプのポリプロピレン、LLDPE:直鎖状低密度ポリエチレン}

得られた積層体をアルミニウムの表面温度が140℃となるように加熱して検体実施例6-1を得た。

[実施例6-2]

アルミニウム40 μ mの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン25 μ mをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性PPターポリマーを10%添加したものを接着樹脂として、20 μ mの厚さに押出して、次の(ターポリマー5%+PP95%)のブレンド樹脂からなるフィルム(最内層 厚さ30 μ m)をサンドイッチラミネート法により積層して検体実施例6-2を得た。

[実施例6-3]

アルミニウム40 μ mの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン25 μ mをドライラミネートにより貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性PPターポリマーを50%添加したものを接着樹脂として、20 μ mの厚さに押出して、次の(ターポリマー5%+PP95%)のブレンド樹脂からなるフィルム(最内層 厚さ30 μ m)をサンドイッチラミネート法により積層して検体実施例6-3を得た。

[比較例 6-1]

アルミニウム 40 μm の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン 25 μm をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性PPを接着樹脂として、20 μm の厚さに押出して、キャストポリプロピレン（ホモタイプ、融点 151 $^{\circ}\text{C}$ ）をサンドイッチラミネート法により積層し、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150 $^{\circ}\text{C}$ となるように加熱して検体比較例 6-1を得た。

[比較例 6-2]

アルミニウム 40 μm の一方の面にナイロン 25 μm をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、アルミニウムの他の面に、軟化点 120 $^{\circ}\text{C}$ の酸変性PPを接着樹脂として、20 μm の厚さに押出して、実施例 1 で使用した（1）から（6）のターポリマー含む、厚さ 30 μm のフィルムをサンドイッチラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150 $^{\circ}\text{C}$ になる様に加熱して検体比較例 6-2を得た。

<エンボス成形、包装>

得られた各検体はプレス成形し、それぞれポリマー電池本体を包装して下記の評価を行った。

1) 成形時のデラミネーション

成形直後にアルミニウムと基材層とのデラミネーションの有無を確認した。

2) 耐内容物性

保存条件として、各検体を、60 $^{\circ}\text{C}$ 、90 %RHの恒温槽に、7日間保存した後に、アルミニウムとT-PPのデラミネーションの有無を確認した。

3) ヒートシール時のデラミネーション

ヒートシール直後にアルミニウムと最内樹脂層とのデラミネーションの有無を確認した。

<結果>

実施例 6-1、実施例 6-2 および実施例 6-3 の積層体においては、成型時、ヒートシール時ともに問題なく、アルミニウムと基材層とのデラミネーションは見られなかった。また、耐内容物性のデラミネーションも無かった。さらに、成

形時の最内層のクラックと折り曲げ加工時の最内層のクラックも無かった。

しかし、比較例 6-1 においては、成型時、ヒートシール時とも問題なく、アルミニウムと基材層とのデラミネーションは見られなかった。また、耐内容物性のデラミネーションも無かったが、成型時の最内層のクラックが 100 検体すべて、折り曲げ加工時の最内層のクラックは 100 検体中 56 検体発生していた。

また、比較例 6-2 は成型時、ヒートシール時それぞれの段階で 100 検体の内、45 検体において、デラミネーションが見られた。耐内容物性においては、100 検体中、すべてにデラミネーションが観察された。また、成型時の最内層のクラックと折り曲げ加工時の最内層のクラック発生は 100 検体中、観察されなかった。

本発明のポリマー電池用包装材料におけるアルミニウムの両面に施した化成処理によって、エンボス成形時、及びヒートシール時の基材層とアルミニウムとの間でのデラミネーションの発生を防止することができ、また、ポリマー電池の電解質と水分との反応により発生するフッ化水素によるアルミニウム面の腐食を防止できることにより、アルミニウムとの内容物側の層とのデラミネーションをも防止できる顕著な効果を示す。

また、ヒートシール層の T-P-P フィルムは、酸変性 P-P を接着性樹脂としてサンドイッチラミネート法により積層できるので生産性がよく、また後加熱処理により、ポリマー電池用包装材料としての接着強度を得ることができてポリマー電池の外装体として利用することができる。

第 7 の実施の形態

本発明は、防湿性、耐内容物性、及び、生産性のよいポリマー電池用包装材料であって、バリア層の表面に化成処理を施し、バリア層の片面に基材層をドライラミネート法により貼り合わせ、他の面に酸変性ポリエチレン樹脂とポリエチレン樹脂とを共押出しして積層体を形成し、その後、加熱により接着強度を向上することを特徴とする。

本発明者らは、エンボス成形時、ヒートシール時において、デラミネーションの発生のない積層体であって、また、耐内容物性のあるポリマー電池用の外装体として満足できる包装材料について鋭意研究の結果、アルミニウムの両面に化成

処理を施し、また、アルミニウムの内容物側の化成処理面に、不飽和カルボン酸グラフト線状低密度ポリエチレン等の酸変性ポリエチレン（以下、P E aと記載することがある）とポリエチレンフィルムを共押出し法により積層した後、得られた積層体を後加熱することによって、前記課題を解決することを見出し本発明を完成するに至った。

本発明のポリマー電池用包装材料の層構成は、図5（b）（c）に示すように、少なくとも基材層11と、接着層16と、化成処理層15aと、アルミニウム12と、化成処理層15bと、接着樹脂層13と、ヒートシール層（ポリエチレン樹脂）14とからなる積層体10からなり、接着樹脂層13とヒートシール層14とは共押出し法によって積層され、さらに、得られた積層体を、後述する後加熱により接着強度の向上を図ったものである。ここで接着樹脂層13とヒートシール層（最内樹脂層）14とにより最内層が構成される。

本発明は、図5（b）（c）に示すように、バリア層12の両面に化成処理15a、15bを設け、酸変性ポリエチレン樹脂からなる接着樹脂層13とポリエチレン樹脂からなるヒートシール層14とを共押出しして、さらに、形成された積層体を後加熱により、接着樹脂の軟化点以上に加熱する方法である。

本発明におけるポリマー電池用包装材料の層構成は、図5（b）（c）に示すように、少なくとも基材層11、化成処理15a、バリア層12、化成処理層15b、接着樹脂層13およびヒートシール層14からなる積層体10であり、接着樹脂層13とヒートシール層14とが共押出し法により積層するものである。そして、前記ヒートシール層14はポリエチレン樹脂からなるものである。そして、図2に示すようなエンボスタイプの外装体本体5aの場合には、ポリマー電池本体2を包装する収納部となる凹部7を形成するために成形性の優れた積層体であることが要求される。次に、積層体の各層を構成する材料および貼り合わせについて説明する。

本発明における前記基材層11は、延伸ポリエステルまたはナイロンフィルムからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロン

としては、ポリアミド樹脂、すなわち、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン6とナイロン6, 6との共重合体、ナイロン6, 10、ポリメタキシリレンアジバミド(MXD6)等が挙げられる。

前記基材層11は、ポリマー電池として用いられる場合、外部のハード部分と直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールが存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、基材層は6 μ m以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては12~25 μ mである。

本発明においては、基材層11は耐ピンホール性および電池の外装体とした時の絶縁性を向上させるために、積層化することも可能である。

基材層11を積層体化する場合、基材層11が2層以上の樹脂層を少なくとも一つを含み、各層の厚みが6 μ m以上、好ましくは、12~25 μ mである。最外層を積層化する例としては、図示はしないが次の1)~7)が挙げられる。

- 1) 延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン
- 2) 延伸ナイロン/延伸ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性(包装機械、加工機械の中での搬送の安定性)、表面保護性(耐熱性、耐電解質性)を向上させるとともに、2次加工としてポリマー電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と基材層との摩擦抵抗を小さくする目的で、基材層を積層化するとともに、基材層表面にフッ素系樹脂層、アクリル系樹脂層、シリコン系樹脂層等を設けることが好ましい。例えば、基材層11として以下のものが考えられる。

- 3) フッ素系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート(フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成)
- 4) シリコン系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート(シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成)
- 5) フッ素系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン
- 6) シリコン系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン
- 7) アクリル系樹脂/延伸ナイロン(アクリル系樹脂はフィルム状、または液状コーティング後乾燥で硬化)

前記バリア層 1 2 は、外部からポリマー電池の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層単体のピンホール、及び加工適性（パウチ化、エンボス成形性）を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせるために厚さ $15\mu\text{m}$ 以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば、酸化珪素、アルミナ等を蒸着したフィルムなども挙げられるが、バリア層として好ましくは厚さが $20\sim 80\mu\text{m}$ のアルミニウムとする。

ピンホールの発生をさらに改善し、ポリマー電池の外装体本体のタイプをエンボスタイプとする場合、エンボス成形におけるクラックなどの発生のないものとするために、本発明者らは、バリア層として用いるアルミニウムの材質が、鉄含有量が $0.3\sim 9.0$ 重量%、好ましくは $0.7\sim 2.0$ 重量%とすることによって、鉄を含有していないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体を成形する時に側壁の形成も容易にできることを見出した。前記鉄含有量が、 0.3 重量%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、前記アルミニウムの鉄含有量が 9.0 重量%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

また、冷間圧延で製造されるアルミニウムは焼きなまし（いわゆる焼鈍処理）条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本発明において用いるアルミニウムは焼きなましをしていない硬質処理品より、多少または完全に焼きなまし処理をした軟質傾向にあるアルミニウムがよい。

前記、アルミニウムの柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工適性（パウチ化、エンボス成形）に合わせ適宜選定すればよい。たとえば、エンボス成形時のしわやピンホールを防止するためには、成形の程度に応じた焼きなましされた軟質アルミニウムを用いることができる。

本発明の課題に対して、本発明者らは、鋭意研究の結果、ポリマー電池用包装材料のバリア層 1 2 であるアルミニウム表、裏面に化成処理を施すことによって、前記包装材料として満足できる積層体とすることができた。前記化成処理とは、具体的にはリン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物等の耐

酸性皮膜を形成することによってエンボス成形時のアルミニウムと基材層との間のデラミネーション防止と、ポリマー電池の電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特にアルミニウムの表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつ、アルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、エンボス成形時、ヒートシール時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止、電解質と水分との反応により生成するフッ化水素によるアルミニウム内面側でのデラミネーション防止効果が得られた。

各種の物質を用いて、アルミニウム面に化成処理を施し、その効果について研究した結果、前記耐酸性皮膜形成物質のなかでも、フェノール樹脂、フッ化クロム（3）化合物、リン酸の3成分から構成されたものを用いるリン酸クロメート処理が良好であった。

前記化成処理は、ポリマー電池の外装体本体がパウチタイプの場合には、アルミニウム12の最内樹脂層14側の片面だけでよい。

ポリマー電池の外装体本体がエンボスタイプの場合には、アルミニウム12の両面に化成処理することによって、エンボス成形の際のアルミニウム12と基材層11との間のデラミネーションを防止することができる。アルミニウム12の両面に化成処理した積層体をパウチタイプに用いてもよい。

本発明者らは、酸変性ポリエチレンの塗布、焼付けが無くても、安定した接着強度を示す積層方法について鋭意研究の結果、基材層11と両面に化成処理したバリア層12の片面15aとをドライラミネートし、バリア層12の他の面15bに酸変性ポリエチレン樹脂13とポリエチレン樹脂14とを共押出しして積層体10とし、該積層体10を前記酸変性ポリエチレン樹脂13がその軟化点以上になる条件に加熱することによって、所定の接着強度を有する積層体10とすることができた。

前記加熱の具体的な方法としては、熱ロール接触式、熱風式、近または遠赤外線等の方法があるが、本発明においてはいずれの加熱方法でもよく、前述のように、接着樹脂がその軟化点温度以上に加熱できればよい。

また、別の方法としては、前記、共押出しラミネートの際に、アルミニウム12のヒートシール層14側の表面温度が酸変性ポリエチレン樹脂の軟化点に到達

する条件に加熱することによっても接着強度の安定した積層体とすることができた。前記酸変性PEは(1)密度 0.91 g/cm^3 以上、ビガット軟化点 80°C 以上、融点 110°C 以上の線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、(2)密度 0.92 g/cm^3 以上、ビガット軟化点 80°C 以上、融点 115°C 以上の中密度ポリエチレン(MDPE)、(3)密度 0.92 g/cm^3 以上、ビガット軟化点 90°C 以上、融点 125°C 以上である高密度ポリエチレン(HDPE)をベースレジンとし、不飽和カルボン酸を用い酸変性重合した単体又はブレンド物である。

また、前記酸変性PE 13には、密度が 900 kg/m^3 以下の低結晶性のエチレン-ブテン共重合体、低結晶性のプロピレン-ブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレン-プロピレン共重合体、非晶性のプロピレン-エチレン共重合体やエチレン-ブテン-プロピレン共重合体等を5%以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体10として、基材層11、バリア層12、接着樹脂層13、ヒートシール層(PE)14の他に、バリア層12と接着樹脂層13との間に中間層を設けてもよい。中間層は、ポリマー電池用包装材料としての強度向上、バリア性の改善安定化などのために積層されることがある。

本発明の積層体における前記の各層には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製品2次加工(パウチ化、エンボス成形)適性を向上、安定化する目的のために、コロナ処理、ブラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理をしてもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料における積層体10のヒートシール層14には、ポリエチレンが好適に用いられる。ヒートシール層14にポリエチレンを用いるのは、ポリエチレン同士でのヒートシール性がよいこと、防湿性、耐熱性等のポリマー電池用包装材料のヒートシール層としての要求される保護物性を有し、また、ラミネート加工性の良さ、エンボス成形性の良さ等により、望ましい材質だからである。

また、ヒートシール層14に用いられるポリエチレンとしては、(1)密度 0.91 g/cm^3 以上、ビガット軟化点 80°C 以上、融点 110°C 以上の線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、(2)密度 0.92 g/cm^3 以上、ビガット 80

℃以上、融点 115℃以上の中密度ポリエチレン (MDPE)、(3) 密度 0.94 g/cm³以上、ビガット軟化点 90℃以上、融点 125℃以上である高密度ポリエチレン (HDPE) の単体又はブレンド物の単層あるいは多層品が用いられる。

また、前記ポリエチレンには、密度が 900 kg/m³以下の低結晶性のエチレンーブテン共重合体、低結晶性のプロピレンーブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレンープロピレン共重合体、非晶性のプロピレンーエチレン共重合体やエチレンーブテンープロピレン共重合体等を 5%以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。或は、ポリプロピレンを添加することで、成形やパウチ製袋する工程での滑り性を付与することもできる。

本発明のポリマー電池用包装材料における基材層 11 とバリア層 15a とは、ドライラミネート法によって貼り合わせることが望ましい。

前記、基材層 11 とアルミニウム 12 のリン酸クロメート処理面 15a とのドライラミネートに用いる接着剤 16 としては、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリエーテル系、シアノアクリレート系、ウレタン系、有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、エポキシ系、ポリエステルウレタン系、イミド系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、シリコン系の各種接着剤を用いることができる。

具体的実施例

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

化成処理は、いずれも、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム (■) 化合物、リン酸からなる水溶液を、ロールコート法により、塗布し、皮膜温度が 180℃以上となる条件において焼き付けた。クロムの塗布量は、10 mg/m² (乾燥重量) である。

実施例 7-1、比較例 7-2、比較例 7-3 及び比較例 7-5 は、パウチタイプの外装体本体で、いずれも、50 mm巾、長さは、80 mmのビロータイプのパウチを製袋し、ポリマー電池本体を収納して密封シールした。

なお、実施例 7-2、比較例 7-2、比較例 7-4 及び比較例 7-6 は、エンボスタイプの外装体本体で、いずれも片面エンボスタイプとし、成形型の凹部（キャビティ）の形状を 30 mm×50 mm、深さ 3.5 mm としてプレス成形して成形性の評価をした。

なお、各例とも、ポリマー電池のタブのシール部には、接着フィルムとして、厚さ 20 μ m の不飽和カルボン酸グラフト線状低密度ポリエチレンからなるフィルムをタブのシール部に巻き付けてヒートシールした。

〔実施例 7-1〕（パウチタイプ）

アルミニウム 20 μ m の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ポリエステルフィルム（厚さ 16 μ m）をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、軟化点 90℃、融点 122℃の酸変性ポリエチレンを接着樹脂（厚さ 20 μ m）と、軟化点 115℃、融点 123℃、厚さ 30 μ m の線状低密度ポリエチレン（LLDPE、厚さ 30 μ m）を共押出して積層体を形成し、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 110℃になる様に加熱して検体実施例 7-1 を得た。

〔比較例 7-1〕（パウチタイプ）

アルミニウム 20 μ m の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ポリエステルフィルム 12 μ m をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、軟化点 90℃、融点 122℃の酸変性ポリエチレン（線状低密度ポリエチレン、軟化点 115℃、融点 123℃、LLDPE、厚さ 20 μ m）と、軟化点 115℃、融点 123℃、厚さ 30 μ m の線状低密度ポリエチレン（LLDPE、厚さ 30 μ m）を共押出して積層体を形成して検体比較例 7-1 を得た。

〔比較例 7-2〕（エンボスタイプ）

アルミニウム 40 μ m の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン 25 μ m をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、軟化点 120℃、融点 130℃の酸変性ポリエチレン（高密度ポリエチレン：HDPE）（厚さ 20 μ m）と、HDPE 樹脂（軟化点 125℃、融点 132℃、厚さ 30 μ m）を共押出して検体比較例 7-2 を得た。

〔比較例 7-3〕（パウチタイプ）

アルミニウム 20 μm の一方の面に延伸ポリエステルフィルムをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、アルミニウムの他の面に、軟化点 90 $^{\circ}\text{C}$ の酸変性ポリエチレン（線状低密度ポリエチレン：LLDPE）、融点 115 $^{\circ}\text{C}$ （厚さ 20 μm ）と LLDPE 樹脂（軟化点 115 $^{\circ}\text{C}$ 、融点 123 $^{\circ}\text{C}$ 、厚さ 30 μm ）を共押出しして積層体を形成し、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 130 $^{\circ}\text{C}$ になる様に加熱して検体比較例 7-3 を得た。

〔比較例 7-4〕（エンボスタイプ）

アルミニウム 40 μm の一方の面にナイロン 25 μm をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、アルミニウムの他の面に、軟化点 120 $^{\circ}\text{C}$ 、融点 130 $^{\circ}\text{C}$ の酸変性ポリエチレン（高密度ポリエチレン：HDPE）と、HDPE 樹脂（軟化点 125 $^{\circ}\text{C}$ 、融点 132 $^{\circ}\text{C}$ 、厚さ 30 μm ）を共押出しして積層体を形成し、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150 $^{\circ}\text{C}$ になる様に加熱して検体比較例 7-4 を得た。

〔比較例 7-5〕（パウチタイプ）

アルミニウム 20 μm の一方の面に延伸ポリエステルフィルムをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、アルミニウムの他の面に、軟化点 120 $^{\circ}\text{C}$ の酸変性ポリプロピレン（厚さ 20 μm ）とポリプロピレン樹脂（軟化点 140 $^{\circ}\text{C}$ 、融点 157 $^{\circ}\text{C}$ 、厚さ 30 μm ）を共押出しして積層体を形成し、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150 $^{\circ}\text{C}$ になる様に加熱して検体比較例 7-5 を得た。

〔比較例 7-6〕（エンボスタイプ）

アルミニウム 40 μm の一方の面に延伸ポリエステルフィルムをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、アルミニウムの他の面に、軟化点 120 $^{\circ}\text{C}$ の酸変性ポリプロピレンを接着樹脂（厚さ 20 μm ）と、ポリプロピレン樹脂（軟化点 140 $^{\circ}\text{C}$ 、融点 157 $^{\circ}\text{C}$ 、厚さ 30 μm ）とを共押出しして積層体を形成し、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150 $^{\circ}\text{C}$ になる様に加熱して検体比較例 7-6 を得た。

<エンボス成形、包装>

得られた各検体の実施例7-1、比較例7-1、比較例7-3および比較例7-5はパウチとして製袋し、実施例7-2、比較例7-2、比較例7-4および比較例7-6はプレス成形し、それぞれポリマー電池本体を包装して下記の評価を行った。

<評価方法>

1) 成形時のデラミネーション

成形直後にアルミニウムと基材層とのデラミネーションの有無を確認した。

2) 耐内容物性

保存条件として、各検体を、60℃、90%RHの恒温槽に、7日間保存した後に、アルミニウムとPEでのデラミネーションの有無を確認した。

3) ヒートシール時のデラミネーション

ヒートシール直後にアルミニウムと最内樹脂槽とのデラミネーションの有無を確認した。

4) 耐寒性

重量20gの内容物を充填し、ヒートシールにより密封した検体を、-40℃環境下で、50cmの高さから自由落下させ、ヒートシール部のクラックの有無を確認した。

<結果>

実施例7-1、実施例7-2ともに、エンボス成形時、ヒートシール時のデラミネーションはなく、耐内容物に起因するデラミネーション、また、-40℃の環境下での落下でのヒートシール部のクラックも認められなかった。

比較例7-1、比較例7-2、比較例7-3および比較例7-5はともに、ヒートシール時におけるデラミネーションは認められなかった。比較例7-2におけるエンボス成形時のデラミネーションもなかった。しかし、比較例7-1、比較例7-2、比較例7-3及び比較例7-5ともに、内容物側のデラミネーションは100検体中、すべてに認められた。

比較例7-4および比較例7-6共に、ヒートシール時に、それぞれ100検体中40、46検体にデラミネーションがあった。さらに、耐内容物性に起因す

るデラミネーションは100検体中、すべてに認められた。

比較例7-5および7-6は、-40℃下での50cm高さからの落下で、ヒートシール部のクラックが、それぞれ100検体中20個発生した。

本発明のポリマー電池用包装材料におけるアルミニウムの両面に施した化成処理によって、エンボス成形時、及びヒートシール時の基材層とアルミニウムとの間でのデラミネーションの発生を防止することができ、また、ポリマー電池の電解質と水分との反応により発生するフッ化水素によるアルミニウム面の腐食を防止できることにより、アルミニウムとの内容物側の層とのデラミネーションをも防止できる顕著な効果を示す。

また、酸変性ポリエチレン樹脂とポリエチレン樹脂とを共押出し法により積層できるので生産性がよく、また、積層体の後加熱処理により、ポリマー電池用包装材料として必要な接着強度を得ることができるのでポリマー電池の外装体として利用することができる。

第8の実施の形態

本発明は、防湿性、耐内容物性、及び、生産性のよいポリマー電池用包装材料であって、バリア層の両面に化成処理を施し、ポリエチレンからなるヒートシール性フィルム層をサンドイッチラミネート法によりラミネートし、その後、加熱により接着強度を向上することを特徴とする。

本発明者らは、エンボス成形時、ヒートシール時において、デラミネーションの発生のない積層体であって、また、耐内容物性のあるポリマー電池用の外装体として満足できる包装材料について鋭意研究の結果、アルミニウムの両面に化成処理を施し、また、アルミニウムの内容物側の化成処理面に、不飽和カルボン酸グラフト線状低密度ポリエチレン等の酸変性ポリエチレン（以下、PEaと記載することがある）を接着性樹脂として押出しポリエチレンフィルムをサンドイッチラミネート法により積層した後、得られた積層体を後加熱することによって、前記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明のポリマー電池用包装材料の層構成は、図5（b）（c）に示すように、少なくとも基材層11と、接着層16と、化成処理層15aと、層状アルミニウム（アルミニウム）12と、化成処理層15bと、接着樹脂層13と、ヒートシ

ール性フィルム層（ポリエチレンフィルム）14とからなる積層体10からなり、前記接着樹脂層13により、ポリエチレンフィルム14がサンドイッチラミネートされ、さらに、後述する後加熱により接着強度の向上を図ったものである。ここで接着樹脂層13とヒートシール層（最内樹脂層）14とにより最内層が構成される。

本発明は、図5（b）（c）に示すように、バリア層12の両面に化成処理層15a、15bを設け、ポリエチレンフィルム14をバリア層12の内面側に、接着樹脂13を押出してサンドイッチラミネートして積層し、さらに、形成された積層体10を後加熱により、接着樹脂の軟化点以上に加熱するものである。

本発明におけるポリマー電池用包装材料の層構成は、図5（b）（c）に示すように、少なくとも基材層11、化成処理層15a、バリア層12、化成処理層15b、接着樹脂層13およびヒートシール性フィルム層14からなる積層体10であり、前記ヒートシール性フィルム層14は、サンドイッチラミネート法により積層するものである。そして、前記ヒートシール性フィルム層14は未延伸ポリエチレンフィルム（以下、PE）からなるものである。そして、図2に示すようなエンボスタイプの外装体本体5aの場合には、ポリマー電池本体2を包装する収納部となる凹部7を形成するために成形性の優れた積層体であることが要求される。次に、積層体の各層を構成する材料および貼り合わせについて説明する。

本発明における前記基材層11は、延伸ポリエステルまたはナイロンフィルムからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしては、ポリアミド樹脂、すなわち、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン6とナイロン6,6との共重合体、ナイロン6,10、ポリメタキシリレンアジパミド（MXD6）等が挙げられる。

前記基材層11は、ポリマー電池として用いられる場合、外部のハード部分と直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールが存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、

基材層 11 は $6\mu\text{m}$ 以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては $12\sim 25\mu\text{m}$ である。

本発明においては、基材層 11 は耐ピンホール性および電池の外装体とした時の絶縁性を向上させるために、積層化することも可能である。

基材層 11 を積層体化する場合、基材層 11 が 2 層以上の樹脂層を少なくとも一つを含み、各層の厚みが $6\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $12\sim 25\mu\text{m}$ である。最外層を積層化する例としては、図示はしないが次の 1) ～ 7) が挙げられる。

1) 延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

2) 延伸ナイロン／延伸ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性（包装機械、加工機械の中での搬送の安定性）、表面保護性（耐熱性、耐電解質性）を向上させること、2 次加工としてポリマー電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と基材層 11 との摩擦抵抗を小さくする目的で、基材層 11 を多層化、基材層 11 表面にフッ素系樹脂層、アクリル系樹脂層、シリコン系樹脂層等を設けることが好ましい。例えば、基材層 11 として以下のものが考えられる。

3) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）

4) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）

5) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

6) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

7) アクリル系樹脂／延伸ナイロン（アクリル系樹脂はフィルム状、または液状コーティング後乾燥で硬化）

前記バリア層 12 は、外部からポリマー電池の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層単体のピンホール、及び加工適性（パウチ化、エンボス成形性）を安定化し、かつ耐ピンホール性をもたせるために厚さ $15\mu\text{m}$ 以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば、酸化珪素、アルミナ等を蒸着したフィルムなども挙げられるが、バリア層として好ましくは厚さが $20\sim 80\mu\text{m}$ のアルミニウムとする。

ピンホールの発生をさらに改善し、ポリマー電池の外装体本体のタイプをエンボスタイプとする場合、エンボス成形におけるクラックなどの発生のないものとするために、本発明者らは、バリア層として用いるアルミニウムの材質が、鉄含有量が0.3～9.0重量%、好ましくは0.7～2.0重量%とすることによって、鉄を含有していないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体を成形する時に側壁の形成も容易にできることを見出した。前記鉄含有量が、0.3重量%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、前記アルミニウムの鉄含有量が9.0重量%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

また、冷間圧延で製造されるアルミニウムは焼きなまし（いわゆる焼鈍処理）条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本発明において用いるアルミニウムは焼きなましをしていない硬質処理品より、多少または完全に焼きなまし処理をした軟質傾向にあるアルミニウムがよい。

前記、アルミニウムの柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工適性（パウチ化、エンボス成形）に合わせ適宜選定すればよい。たとえば、エンボス成形時のしわやピンホールを防止するためには、成形の程度に応じた焼きなましされた軟質アルミニウムを用いることができる。

本発明の課題に対して、本発明者らは、鋭意研究の結果、ポリマー電池用包装材料のバリア層12であるアルミニウム表、裏面に化成処理を施すことによって、前記包装材料として満足できる積層体とすることができた。前記化成処理とは、具体的にはリン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物等の耐酸性皮膜を形成することによってエンボス成形時のアルミニウムと基材層との間のデラミネーション防止と、ポリマー電池の電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特にアルミニウムの表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつ、アルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、エンボス成形時、ヒートシール時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止、電解質と水分との反応により生成するフ

ッ化水素によるアルミニウム内面側でのデラミネーション防止効果が得られた。

各種の物質を用いて、アルミニウム面に化成処理を施し、その効果について研究した結果、前記耐酸性皮膜形成物質のなかでも、フェノール樹脂、フッ化クロム（３）化合物、リン酸の３成分から構成されたものを用いるリン酸クロメート処理が良好であった。

前記化成処理は、ポリマー電池の外装体本体がパウチタイプの場合には、アルミニウム１２の最内樹脂層１４側の片面だけでよい。

ポリマー電池の外装体がエンボスタイプの場合には、アルミニウム１２の両面に化成処理することによって、エンボス成形の際のアルミニウム１２と基材層１１との間のデラミネーションを防止することができる。アルミニウム１２の両面に化成処理した積層体をパウチタイプに用いてもよい。

本発明者らは、酸変性ポリエチレンの塗布、焼付けが無くても、安定した接着強度を示す積層方法について鋭意研究の結果、基材層１１と両面に化成処理したバリア層１２の片面１５aとをドライラミネートし、バリア層１２の他の面１５bに酸変性ポリエチレンの接着樹脂層１３により、ヒートシール性フィルム層１４となるポリエチレンフィルムをサンドイッチラミネートして積層体１０とした後、該積層体１０を前記接着樹脂層１３がその軟化点以上になる条件に加熱することによって、所定の接着強度を有する積層体１０とすることができた。

前記加熱の具体的な方法としては、熱ロール接触式、熱風式、近または遠赤外線等の方法があるが、本発明においてはいずれの加熱方法でもよく、前述のように、接着樹脂がその軟化点温度以上に加熱できればよい。

また、別の方法としては、前記、サンドイッチラミネートの際に、アルミニウム１２のヒートシール性フィルム層１４側の表面温度が酸変性ポリエチレン樹脂の軟化点に到達する条件に加熱することによっても接着強度の安定した積層体とすることができた。接着樹脂層１３となる酸変性PEは（１）密度 0.91 g/cm^3 以上、ビガット軟化点 80°C 以上、融点 110°C 以上の線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、（２）密度 0.92 g/cm^3 以上、ビガット軟化点 80°C 以上、融点 115°C 以上の中密度ポリエチレン（MDPE）、（３）密度 0.94 g/cm^3 以上、ビガット軟化点 90°C 以上、融点 125°C 以上である高密度ポ

リエチレン（HDPE）をベースレジンとし、不飽和カルボン酸を用い酸変性重合した単体又はブレンド物である。

また、前記酸変性PEには、密度が 900 kg/m^3 以下の低結晶性のエチレン-ブテン共重合体、低結晶性のプロピレン-ブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレン-プロピレン共重合体、非晶性のプロピレン-エチレン共重合体やエチレン-ブテン-プロピレン共重合体等を5%以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体として、基材層11、バリア層12、接着樹脂層13、ヒートシール性フィルム層（PE）14の他に、バリア層12とヒートシール性フィルム層14との間に中間層を設けてもよい。中間層は、ポリマー電池用包装材料としての強度向上、バリア性の改善安定化などのために積層されることがある。

本発明の積層体における前記の各層には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製品2次加工（パウチ化、エンボス成形）適性を向上、安定化する目的のために、コロナ処理、プラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理をしてもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料における積層体のヒートシール性フィルム層14には、ポリエチレンが好適に用いられる。ヒートシール性フィルム層14にポリエチレンを用いるのは、ポリエチレン同士でのヒートシール性がよいこと、防湿性、耐熱性等のポリマー電池用包装材料のヒートシール性フィルム層としての要求される保護物性を有し、また、ラミネート加工性の良さ、エンボス成形性の良さ等により、望ましい材質だからである。

また、ヒートシール性フィルム層14に用いられるポリエチレンとしては、
（1）密度 0.91 g/cm^3 以上、ビガット軟化点 80°C 以上、融点 110°C 以上の線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、（2）密度 0.92 g/cm^3 以上、ビガット軟化点 80°C 以上、融点 115°C 以上の中密度ポリエチレン（MDPE）、（3）密度 0.94 g/cm^3 以上、ビガット軟化点 90°C 以上、融点 125°C 以上である高密度ポリエチレン（HDPE）の単体又はブレンド物の単層あるいは多層品が用いられる。

また、前記ポリエチレンには、密度が 900 kg/m^3 以下の低結晶性のエチレン-ブテン共重合体、低結晶性のプロピレン-ブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレン-プロピレン共重合体、非晶性のプロピレン-エチレン共重合体やエチレン-ブテン-プロピレン共重合体等を5%以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。或は、ポリプロピレンを添加することで、成形やパウチ製袋する工程での滑り性を付与することもできる。

本発明のポリマー電池用包装材料における基材層11と、バリア層12の化成処理面15aとは、ドライラミネート法によって貼り合わせることが望ましい。

前記、基材層11とアルミニウム12のリン酸クロメート処理面15aとのドライラミネートに用いる接着剤16としては、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリエーテル系、シアノアクリレート系、ウレタン系、有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、エポキシ系、ポリエステルウレタン系、イミド系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、シリコン系の各種接着剤を用いることができる。

具体的実施例

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

化成処理は、いずれも、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム(■)化合物、リン酸からなる水溶液を、ロールコート法により、塗布し、皮膜温度が 180°C 以上となる条件において焼き付けた。クロムの塗布量は、 10 mg/m^2 (乾燥重量)である。

実施例8-1、比較例8-1、比較例8-3及び比較例8-5は、パウチタイプの外装体本体で、いずれも、 50 mm 巾、長さは、 80 mm のビロータイプのパウチを製袋し、ポリマー電池本体2を収納して密封シールした。

なお、実施例8-2、比較例8-2、比較例8-4及び比較例8-6は、エンボスタイプの外装体で、いずれも片面エンボスタイプとし、成形型の凹部(キャビティ)の形状を $30\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 、深さ 3.5 mm としてプレス成形して成形性の評価をした。

なお、各例とも、ポリマー電池のシール部には、接着フィルムとして、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の不飽和カルボン酸グラフト線状低密度ポリエチレンからなるフィルムをタブのシール部に巻き付けてヒートシールした。

〔実施例 8-1〕（パウチタイプ）

アルミニウム $20\text{ }\mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ポリエステルフィルム（厚さ $16\text{ }\mu\text{m}$ ）をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、軟化点 90°C 、融点 122°C の酸変性ポリエチレンを接着樹脂として、 $20\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに押出して、線状低密度ポリエチレンフィルム（LLDPEフィルム、軟化点 115°C 、融点 123°C 、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 110°C になる様に加熱して検体実施例 8-1 を得た。

〔実施例 8-2〕（エンボスタイプ）

アルミニウム $40\text{ }\mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン $25\text{ }\mu\text{m}$ をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、軟化点 120°C 、融点 130°C の酸変性ポリエチレン（高密度ポリエチレン：HDPE）を接着樹脂として、 $20\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに押出して、HDPEフィルム（軟化点 125°C 、融点 132°C 、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 140°C になる様に加熱して検体実施例 8-2 を得た。

〔比較例 8-1〕（パウチタイプ）

アルミニウム $20\text{ }\mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ポリエステルフィルム $12\text{ }\mu\text{m}$ をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、軟化点 90°C 、融点 122°C の酸変性ポリエチレン（線状低密度ポリエチレン、軟化点 150°C 、融点 123°C 、LLDPE）を接着樹脂として、 $20\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに押出して、LLDPEフィルム（厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネートして検体比較例 8-1 を得た。

〔比較例 8-2〕（エンボスタイプ）

アルミニウム $40\text{ }\mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン $25\text{ }\mu\text{m}$ をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他

の面に、軟化点 120°C 、融点 130°C の酸変性ポリエチレン（高密度ポリエチレン：HDPE）を接着樹脂として、 $20\mu\text{m}$ の厚さに押出して、HDPEフィルム（軟化点 125°C 、融点 132°C 、厚さ $30\mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネートして検体比較例8-2を得た。

〔比較例8-3〕（パウチタイプ）

アルミニウム $20\mu\text{m}$ の一方の面に延伸ポリエステルフィルムをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、アルミニウムの他の面に、軟化点 90°C 以上の酸変性ポリエチレン（線状低密度ポリエチレン：LLDPE）、融点 115°C を接着樹脂として、 $20\mu\text{m}$ の厚さに押出して、LLDPEフィルム（軟化点 115°C 、融点 123°C 、厚さ $30\mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 130°C になる様に加熱して検体比較例8-3を得た。

〔比較例8-4〕（エンボスタイプ）

アルミニウム $40\mu\text{m}$ の一方の面にナイロン $25\mu\text{m}$ をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、アルミニウムの他の面に、軟化点 120°C 、融点 130°C の酸変性ポリエチレン（高密度ポリエチレン：HDPE）を接着樹脂として、 $20\mu\text{m}$ の厚さに押出して、HDPEフィルム（軟化点 125°C 、融点 132°C 、厚さ $30\mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150°C になる様に加熱して検体比較例8-4を得た。

〔比較例8-5〕（パウチタイプ）

アルミニウム $20\mu\text{m}$ の一方の面に延伸ポリエステルフィルムをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、アルミニウムの他の面に、軟化点 120°C の酸変性ポリプロピレンを接着樹脂として、 $20\mu\text{m}$ の厚さに押出して、ポリプロピレンフィルム（軟化点 140°C 、融点 157°C 、厚さ $30\mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150°C になる様に加熱して検体比較例8-5を得た。

〔比較例8-6〕（エンボスタイプ）

アルミニウム $40\mu\text{m}$ の一方の面に延伸ポリエステルフィルムをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、アルミニウムの他の面に、軟化点 120°C の

酸変性ポリプロピレンを接着樹脂として、 $20\mu\text{m}$ の厚さに押出して、PPフィルム（軟化点 140°C 、融点 157°C 、厚さ $30\mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネートし、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が 150°C になる様に加熱して検体比較例8-6を得た。

<エンボス成形、包装>

得られた各検体の実施例8-1、比較例8-1、比較例8-3および比較例8-5はパウチとして製袋し、実施例8-2、比較例8-2、比較例8-4および比較例8-6はプレス成形し、それぞれポリマー電池本体を包装して下記の評価を行った。

<評価方法>

1) 成形時のデラミネーション

成形直後にアルミニウムと基材層とのデラミネーションの有無を確認した。

2) 耐内容物

保存条件として、各検体を、 60°C 、 $90\%\text{RH}$ の恒温槽に、7日間保存した後に、アルミニウムとPEのデラミネーションの有無を確認した。

3) ヒートシール時のデラミネーション

ヒートシール直後にアルミニウムと最内樹脂層とのデラミネーションの有無を確認した。

4) 耐寒性

重量 20g の内容物を充填し、ヒートシールにより密封した検体を、 -40°C 環境下で、 50cm の高さから自由落下させ、ヒートシール部のクラックの有無を確認した。

<結果>

実施例8-1、実施例8-2ともに、エンボス成形時、ヒートシール時のデラミネーションはなく、耐内容物に起因するデラミネーション、また、 -40°C の環境下での落下でのヒートシール部のクラックも認められなかった。

比較例8-1、比較例8-2、比較例8-3および比較例8-5はともに、ヒートシール時におけるデラミネーションは認められなかった。比較例8-2におけるエンボス成形時のデラミネーションもなかった。しかし、比較例8-1、比

較例 8-2、比較例 8-3 および比較例 8-5 はともに、内容物側のデラミネーションは 100 検体中、すべてに認められた。

比較例 8-4 および比較例 8-6 共に、ヒートシール時に、それぞれ 100 検体中 40、46 検体にデラミネーションがあった。さらに、耐内容物に起因するデラミネーションは 100 検体中、すべてに認められた。

比較例 8-5 および 8-6 は、 -40°C 下での 50 cm 高さからの落下で、ヒートシール部のクラックが、それぞれ 100 検体中 20 個発生した。

本発明のポリマー電池用包装材料におけるアルミニウムの両面に施した化成処理によって、エンボス成形時、及びヒートシール時の基材層とアルミニウムとの間でのデラミネーションの発生を防止することができ、また、ポリマー電池の電解質と水分との反応により発生するフッ化水素によるアルミニウム面の腐食を防止できることにより、アルミニウムとの内容物側の層とのデラミネーションをも防止できる顕著な効果を示す。

また、ヒートシール性フィルム層の PE フィルムは、酸変性 PP を接着性樹脂としてサンドイッチラミネート法により積層できるので生産性がよく、また後加熱処理により、ポリマー電池用包装材料として必要な接着強度を得ることができるのでポリマー電池の外装体として利用することができる。

第 9 の実施の形態

本発明は、防湿性、耐内容物性、及び、生産性のよいポリマー電池用包装材料であって、最内樹脂層をエチレンリッチなランダムポリプロピレンまたは、エチレンリッチランダムポリプロピレンを含む層とし、バリア層の両面に化成処理を施し、接着樹脂層と最内樹脂層とを共押出しラミネート法によりラミネートし、また、加熱により接着強度を向上することを特徴とするものである。

本発明者らは、これらの課題に対し鋭意研究の結果、アルミニウムの両面に化成処理を施し、また、アルミニウムの内容物側の化成処理面に不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレン等の酸変性 PP（以下、PPa と記載することがある）を接着樹脂層として設けること、及び、最内樹脂層をエチレンリッチなランダム重合タイプのポリプロピレン（以下、ERRP と記載することがある）または ERRP を含む樹脂からなる単層あるいは多層とし、接着樹脂層と最内樹脂層

とを共押出しラミネートして積層体とし、共押出しの工程におけるアルミニウム表面、または、積層後の該積層体を加熱することにより前記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明のポリマー電池用包装材料の層構成は、図11(a)に示すように、少なくとも基材層11と、接着層16と、化成処理層（追加の化成処理層）15aと、層状アルミニウム（アルミニウム層）12と、化成処理層15bと、接着樹脂層13と、最内樹脂層14とからなる積層体10からなっている。前記接着樹脂層13は酸変性ポリプロピレンからなり、最内樹脂層14はエチレンコンテンツが5～10mol%のエチレンリッチなランダムポリプロピレンからなっている。図11(b)に示すように、最内樹脂層14が多層の最内樹脂層14a, 14bの多層フィルムからなり、このうち少なくとも1層が前記エチレンリッチなランダムポリプロピレンからなっても良い。また接着樹脂層13と、最内樹脂層14とにより最内層が構成される。

最内樹脂層14が単層の場合は、図12に示すように、押出機31aから接着樹脂13を押出機31bから最内樹脂14を押出し、共押出しダイ32において2層の熔融樹脂33とする。熔融樹脂33はロール37aからチルロール3.4と圧着ロール35との間に送られるラミネート基材にラミネートされ積層体10が作成される。積層体10はロール37に送られる。

共押出しラミネート工程の段階、または、ラミネートして積層体10を作成した後に、積層体に対して加熱が施される。加熱によって、アルミニウム12の化成処理層15bと接着樹脂層13との接着強度が向上して、ポリマー電池用包装材料としての要求性能を満たすことができる。そして、前記加熱はアルミニウム12のラミネート面15bを酸変性ポリプロピレンの軟化点以上に加熱するか、または、ラミネートされた積層体10を後加熱によって、酸変性ポリプロピレンの軟化点以上に加熱する。

本発明におけるポリマー電池用包装材料の層構成は、図11(a)または図11(b)に示すように、少なくとも基材層11、化成処理層15a、バリア層12、化成処理層15b、接着樹脂層13および最内樹脂層14とからなる積層体10であり、前記接着樹脂層13と最内樹脂層14は、共押出しラミネート法に

より積層される。そして、前記最内樹脂層 14 を形成するフィルムは E R R P からなるフィルム、または、E R R P からなる層 14 a, 14 b を少なくとも 1 層以上含む多層フィルムとするものである。

次に、積層体の各層を構成する材料および貼り合わせについて説明する。

本発明における前記基材層 11 は、延伸ポリエステルまたはナイロンフィルムからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしては、ポリアミド樹脂、すなわち、ナイロン 6、ナイロン 6, 6、ナイロン 6, 6、ナイロン 6, 6 との共重合体、ナイロン 6, 10、ポリメタキシリレンアジバミド (MXD 6) 等が挙げられる。

基材層 11 は、ポリマー電池として用いられる場合、外部のハード部分と直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールが存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、基材層 6 μ m 以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては 12 ~ 25 μ m である。

本発明においては、基材層 11 は耐ピンホール性および電池の外装体とした時の絶縁性を向上させるために、積層化することも可能である。

基材層 11 を積層体化する場合、基材層 11 は 2 層以上の樹脂層を少なくとも一つを含み、各層の厚みが 6 μ m 以上、好ましくは、12 ~ 25 μ m である。最外層 11 を積層化する例としては、図示はしないが次の 1) ~ 7) が挙げられる。

- 1) 延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 2) 延伸ナイロン／延伸延伸ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性（包装機械、加工機械の中での搬送の安定性）、表面保護性（耐熱、耐電解質性）を向上させるとともに、2 次加工としてポリマー電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と基材層 11 との摩擦抵抗を小さくする目的で、基材層 11 を多層化し、基材層 11 表面にフッ素系樹脂層、アクリル系樹脂層、シリコン系樹脂層等を設けることが好ましい。例えば、基材層 11 として以下のものが考えられる。

- 3) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィル

ム状物、または液状コーディング後乾燥で形成)

4) シリコン系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート (シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーディング後乾燥で形成)

5) フッ素系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン

6) シリコン系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン

7) アクリル系樹脂/延伸ナイロン (アクリル系樹脂はフィルム状物、または液状コーディング後乾燥で硬化)

前記バリア層12は、外部からポリマー電池の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層単体のピンホール、及び加工適性(パウチ化、エンボス成形性)を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせるために厚さ15 μ m以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば、酸化珪素、アルミナ等を蒸着したフィルムなども挙げられるが、バリア層として好ましくは20~80 μ mのアルミニウムとする。

ピンホールの発生をさらに改善し、ポリマー電池の外装体のタイプをエンボスタイプとする場合、エンボス成形におけるクラックなどの発生のないものとするために、本発明者らは、バリア層12として用いるアルミニウム12の材質が、鉄含有量が0.3~9.0重量%、好ましくは0.7~2.0重量%とすることによって、鉄を含有していないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体を形成する時に側壁の形成も容易にできることを見出した。前記鉄含有量が、0.3重量%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、前記アルミニウムの鉄含有量が、9.0重量%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

また、冷間圧延で製造されるアルミニウムは焼きなまし(いわゆる焼鈍処理)条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さに変化するが、本発明において用いるアルミニウムは焼きなましをしていない硬質処理品より、多少または完全に焼きなまし処理をした軟質傾向にあるアルミニウムがよい。

前記、アルミニウムの柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなまし

の条件は、加工適性（パウチ化、エンボス成形）に合わせ適宜選定すればよい。たとえば、エンボス成形時のしわやピンホールを防止するためには、成形の程度に応じた焼きなましされた軟質アルミニウムを用いることができる。

本発明の課題に対して、本発明者らは、鋭意研究の結果、ポリマー電池用包装材料のバリア層 1 2 であるアルミニウムの表、裏面に化成処理を施すことによって、前記包装材料として満足できる積層体とすることができた。前記化成処理とは、具体的にはリン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物等の耐酸性皮膜を形成することによってエンボス成形時のアルミニウムと基材層との間のデラミネーション防止と、ポリマー電池の電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特にアルミニウムの表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつ、アルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、エンボス成形時、ヒートシール時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止、電解質と水分との反応により生成するフッ化水素によるアルミニウム内面側でのデラミネーション防止効果が得られた。

各種の物質を用いて、アルミニウム面に化成処理を施し、その効果について研究した結果、前記耐酸性皮膜形成物質のなかでも、フェノール樹脂、フッ化クロム（3）化合物、リン酸の 3 成分から構成されたものを用いるリン酸クロメート処理が良好であった。

前記化成処理は、ポリマー電池の外装体本体がパウチタイプの場合には、アルミニウム 1 2 の最内層側の片面だけでよい。

ポリマー電池の外装体本体がエンボスタイプの場合には、アルミニウム 1 2 の両面に化成処理することによって、エンボス成形の際のアルミニウム 1 2 と基材層 1 1 との間のデラミネーションを防止することができる。アルミニウム 1 2 の両面に化成処理した積層体をパウチタイプに用いてもよい。

さらに、本発明者らは、安定した接着強度を示す積層方法について鋭意研究の結果、基材層 1 1 と両面に化成処理したバリア層 1 2 の片面 1 5 a とをドライラミネートし、バリア層 1 2 の他の面 1 5 b に酸変性 PP を接着樹脂層 1 3 として酸変性ポリプロピレンを押出し、最内樹脂層 1 4 となるエチレンリッチなラング

ムポリプロピレンフィルムを共押出しラミネートして積層体10とした後、該積層体10を前記接着樹脂13がその軟化点以上になる条件に加熱することによって、所定の接着強度を有する積層体とすることができた。

前記加熱の具体的な方法としては、熱ロール接触式、熱風式、近または遠赤外線等の方法があるが、本発明においてはいずれの加熱方法でもよく、前述のように接着樹脂がその軟化点温度以上に加熱すればよい。

また、別の方法としては、前記、共押出しラミネートの際に、アルミニウム12の最内樹脂層14側の表面温度が酸変性ポリプロピレン樹脂の軟化点に到達する条件に加熱することによっても接着強度の安定した積層体とすることができた。

最内樹脂層14として用いる前記エチレンリッチなランダムポリプロピレンは、エチレンコンテンツが5～10mol%、好ましくは6～8mol%の範囲である。

本発明者らは、このように、ポリマー電池用包装材料の最内樹脂層14にERRPを用いることによって、外装体本体として、パウチ化、エンボス化における白化、クラックの発生を防止することを見出した。

本発明において最内樹脂層14に用いるERRPは、通常のランダムプロピレンと比較して、樹脂が柔軟であるため、滑り性が悪くなる。その対策としては、最内樹脂層14にアンチブロッキング剤（以下、AB剤記載）を添加してもよい。AB剤の添加量は、添加する樹脂層に対して0.1～2.0重量%程度の範囲である。

最内樹脂層14が多層14a、14bの場合には、AB剤はシール面を形成する層に添加すれば良い。AB剤最内樹脂層14に添加することによって、シール層表面の摩擦係数の低減によるすべり性が向上し、ポリマー電池用包装材料の二次加工である製袋、エンボス加工性が良くなる。

添加するAB剤は、平均粒径15 μ m Φ 以下のシリカ、ゼオライト等の無機系滑材、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂からなる樹脂ビーズ等の有機系滑材を用いることができる。

本発明のポリマー電池用包装材料における、接着樹脂層13としての前記酸変性ポリプロピレンとしては

- (1) ビガット軟化点115℃以上、融点150℃以上のホモタイプ、
 - (2) ビガット軟化点105℃以上、融点130℃以上のエチレン-プロピレンとの共重合体（ランダム共重合タイプ）
 - (3) 融点110℃以上である不飽和カルボン酸を用い酸変性重合した単体又はブレンド物
- 等を用いることができる。

また、前記酸変性ポリプロピレンには、密度が 900 kg/m^3 以下の低結晶性のエチレン-ブテン共重合体、低結晶性のプロピレン-ブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレン-プロピレン共重合体、非晶性のプロピレン-エチレン共重合体やエチレン-ブテン-プロピレン共重合体（ターポリマー）等を5%以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料における積層体の最内樹脂層14には、エチレンリッチなランダムポリプロピレン（ERRP）が好適に用いられる。最内樹脂層にERRPを用いるのは、ERRP同士でのヒートシール性がよいこと、防湿性、耐熱性等のポリマー電池用包装材料の最内樹脂層としての要求される保護物性を有し、また、ラミネート加工性の良さ、エンボス成形性の良さ等により、望ましい材質である。

本発明のポリマー電池用包装材料としての前記ERRPは、厚さ30～100 μm 、融点120℃以上のものが望ましい。

また、最内樹脂層14としては、前記ERRP単層フィルムでもよいし、少なくともERRPからなる層を一層以上含む多層フィルムであっても良い。

ヒートシール層の具体的構成例を示す。なお、いずれの構成例も右側が内容物側である。

- (1) ERRP単体（AB剤添加）
- (2) ERRP/ERRP（AB剤添加）
- (3) ERRP/PP
- (4) ERRP/PP/ERRP（AB剤添加）
- (5) PP/ERRP（AB剤添加）

(6) ERRP/LLDPE/ERRP (AB剤添加)

(7) ERRP/ホモPP

{略号等の説明 ERRP:エチレンリッチなランダムポリプロピレン、PP:エチレンコンテンツ3~4mol%のランダムポリプロピレン、ホモPP:ホモタイプポリプロピレン、LLDPE:線状低密度ポリエチレン、/:共押出しを示す}

前掲の(7)ERRP/ホモPPからなるヒートシール層は、深く成形した場合、白化することがあるがホモPPの滑り性がよいため、エンボス成形性の良い。

本発明のポリマー電池用包装材料における基材層11とバリア層12の化成処理15aとは、ドライラミネート法によって貼り合わせることが望ましい。

前記、基材層11とアルミニウム12のリン酸クロメート処理面15aとのドライラミネートに用いる接着剤16としては、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリエーテル系、シアノアクリレート系、ウレタン系、有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、エポキシ系、ポリエステルウレタン系、イミド系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、シリコン系の各種接着剤を用いることができる。

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体として、基材層11、バリア層12、接着樹脂層13、最内樹脂層14の他に、バリア層12と最内樹脂層14との間に中間層を設けてもよい。中間層は、ポリマー電池用包装材料としての強度向上、バリア性の改善安定化などのために積層されることがある。

本発明の積層体における前記の各層には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製品2次加工(パウチ化、エンボス成形)適性を向上、安定化する目的のために、コロナ処理、ブラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理をしてもよい。

具体的実施例

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

化成処理は、いずれも、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム(3)化合物、リン酸からなる水溶液を、ロールコート法により、塗布し、皮膜温度が

180℃以上となる条件において焼き付けた。クロムの塗布量は、10mg/m²（乾燥重量）である。

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

また、エンボスは片面エンボスとし、成形部の凹部（キャビティ）の形状は、30mm×50mm、深さ3.5mmとして成形して成形性の評価をした。

実施例中で用いた、酸変性PPは、軟化点105℃、融点146℃のランダムタイプポリプロピレンベース不飽和カルボン酸変性PPを用いた。

ERRP（エチレンリッチなランダムポリプロピレン）は、いずれも、エチレンコンテンツ7mol%のランダムプロピレンで、融点132℃のものを用いた。また、PP（ランダムプロピレンは、エチレンコンテンツ3mol%、融点140℃のものを用いた。

実施例9-1（パウチタイプ）

アルミニウム20μmの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン25μmをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性PPを接着樹脂（製膜後の厚さ20μm）とERRP樹脂（製膜後の厚さ30μm）とを共押出しラミネート法により積層し、得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体実施例9-1を得た。

なお、ERRPフィルムの製膜において、シリカ（平均粒径10μm）を0.1重量%添加した。

実施例9-2（エンボスタイプ）

アルミニウム40μmの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン25μmをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性PPを接着樹脂（製膜後の厚さ20μm）とERRP樹脂（製膜後の厚さ30μm）とを共押出しラミネート法により積層し、得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体実施例9-2を得た。

なお、ERRPフィルムの製膜において、シリカ（平均粒径10μm）を0.

2重量%添加した。

実施例 9-3 (エンボスタイプ)

アルミニウム 40 μm の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン 25 μm をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面を赤外線および熱風の吹き付けにより、その表面温度が酸変性ポリプロピレン軟化点以上となる状態で、酸変性 PP を接着樹脂（製膜後の厚さ 20 μm ）と ERRP 樹脂（製膜後の厚さ 30 μm ）とを共押出しラミネート法により積層して検体実施例 9-3 を得た。

なお、ERRP フィルムの製膜において、シリカ（平均粒径 10 μm ）を 0.2 重量%添加した。

実施例 9-4 (エンボスタイプ)

アルミニウム 40 μm の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン 25 μm をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性 PP を接着樹脂（製膜後の厚さ 20 μm ）と ERRP 樹脂（製膜後の厚さ 30 μm ）AB 剤を下記により添加した 4 種）とを共押出しラミネート法により積層して得られたそれぞれの積層体を酸変性ポリプロピレン軟化点以上となる条件で加熱して検体実施例（9-4-1）～（9-4-4）を得た。

（9-4-1）平均粒径 8 μm のゼオライトを 0.5 重量%添加

（9-4-2）平均粒径 8 μm のゼオライトを 1.2 重量%添加

（9-4-3）平均粒径 10 μm のアクリル樹脂 0.8 重量%添加

（9-4-4）平均粒径 10 μm のアクリル樹脂 1.5 重量%添加

実施例 9-5 (エンボスタイプ)

アルミニウム 40 μm の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン 25 μm をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性 PP を接着樹脂（製膜後の厚さ 20 μm ）と ERRP 樹脂（製膜後の厚さ 30 μm ）とを共押出しラミネート法により積層し、得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体実施例 9-5 を得た。

なお、ERRP フィルムの製膜において、最内層となる ERRP 層（厚さ 5 μm ）

m) にシリカ (平均粒径 $10\ \mu\text{m}$) を 1.0 重量% 添加した。

比較例 9-1 (パウチタイプ)

アルミニウム $40\ \mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン $25\ \mu\text{m}$ をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性 PP を接着樹脂 (製膜後の厚さ $20\ \mu\text{m}$) とポリプロピレン樹脂 (エチレンコンテンツ 3 重量%、製膜後の厚さ $30\ \mu\text{m}$) とを共押出しラミネート法により積層し、得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体比較例 9-1 を得た。

比較例 9-2 (エンボスタイプ)

アルミニウム $40\ \mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン $25\ \mu\text{m}$ をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性 PP を接着樹脂 (製膜後の厚さ $20\ \mu\text{m}$) とランダムポリプロピレン樹脂 (エチレンコンテンツ 3 重量%、製膜後の厚さ $30\ \mu\text{m}$) とを共押出しラミネート法により積層し、得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上になる条件で加熱して検体比較例 9-2 を得た。

比較例 9-3 (エンボスタイプ)

アルミニウム $40\ \mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン $25\ \mu\text{m}$ をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性 PP を接着樹脂 (製膜後の厚さ $20\ \mu\text{m}$) と E R R P 樹脂 (製膜後の厚さ $30\ \mu\text{m}$) とを共押出しラミネート法により積層して検体比較例 9-3 を得た。

なお、E R R P フィルムの製膜において、(平均粒径 $10\ \mu\text{m}$) を 0.2 重量% 添加した。

比較例 9-4 (エンボスタイプ)

アルミニウム $40\ \mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン $25\ \mu\text{m}$ をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性 PP を接着樹脂 (製膜後の厚さ $20\ \mu\text{m}$) と E R R P 樹脂 (製膜後の厚さ $30\ \mu\text{m}$ 、A B 剤無添加) とを共押出しラミネート法により積層し、得られた積層体を酸変性ポリプロピレン軟化点以上となる条件で加熱して検体比較

例 9 - 4 を得た。

<パウチ化、エンボス成形、包装>

得られた各検体の内、実施例 9 - 1 および比較例 9 - 1 は、縦 65 mm × 横 40 mm のピロータイプのパウチを製袋した。また、実施例 9 - 3 ~ 実施例 9 - 5 および比較例 9 - 2 ~ 比較例 9 - 4 は、片面エンボスタイプの外装体とし、そのためのエンボス部は、55 mm × 30 mm、深さ 3.5 mm とした。得られた、パウチおよびエンボスシート、それぞれ 100 ケにポリマー電池本体を包装して密封シールをして下記の評価を行った。なお、実施例、比較例とも、シールの幅はすべて 5 mm とした。

<評価方法>

1) パウチ化、エンボス成形時のデラミネーションおよび白化、クラック

パウチ化、またはエンボス直後にアルミニウムと基材層とのデラミネーションの有無、白化、クラックの発生を確認した。

2) 耐内容物性

保存条件として、各検体にリチウム塩を添加したカーボネート溶剤を封入し、60℃、90%RHの恒温槽に、7日間保存した後に、アルミニウムと接着基部樹脂槽との接着面におけるデラミネーションの有無を確認した。

<結果>

実施例 9 - 1 ~ 実施例 9 - 5 は、パウチ化、エンボス成形において、いずれも白化、クラックの発生はなかった。比較例 9 - 1 においては、100 検体中 15 検体にパウチ内面折り曲げ部にクラックが見られた。また、比較例 2 においては、100 検体中、50 検体の成形部に軽微な白化が認められた。

実施例 3 においては、白化、クラックおよび耐内容物性等まったく問題がなかったが、比較例 9 - 3 においては、耐内容物性は全数デラミネーションが認められた。

実施例 9 - 4 は添加剤の種類、量の 4 条件ともに、安定したエンボス成形性を示し、比較例 9 - 4 は、エンボス成形において 100 検体全ての成形部にシワが生じ、15 検体にピンホールが発生した。

実施例 9 - 5 は、白化、クラック認められず、また耐内容物性においても問題

はなかった。

本発明のポリマー電池用包装材料において、最内樹脂層をエチレンリッチなランダムプロピレンとしたことによって、パウチの折り曲げ部、エンボス成形時での白化あるいはクラックの発生がなくなり、外装体としての密封性が安定する効果が顕著であった。また、アルミニウムの両面に施した化成処理によって、エンボス成形時、およびヒートシール時の基材層とアルミニウムとの間でのデラミネーションの発生を防止することができ、また、ポリマー電池の電解質と水分との反応により発生するフッ化水素によるアルミニウム面の腐食を防止できることにより、アルミニウムとの内容物側の層とのデラミネーションをも防止できる顕著な効果を示す。

また、最内樹脂層のエチレンリッチなランダムポリプロピレンフィルムは、酸変性PPを接着性樹脂として共押出しラミネート法により積層できるので生産性がよく、また後加熱処理、または、アルミニウムのラミネート面を加熱した状態において、共押出しラミネートすることによってポリマー電池用包装材料としての満足する接着強度を得ることができた。

第10の実施の形態

本発明は、防湿性、耐内容物性、及び、生産性のよいポリマー電池用包装材料であって、バリア層の両面に化成処理を施し、最内樹脂層をサンドイッチラミネート法によりラミネートし、その後、加熱により接着強度を向上することを特徴とする。

本発明者らはアルミニウムの両面に化成処理を施し、また、アルミニウムの内容物側の化成処理面に不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン等の酸変性ポリプロピレンを接着樹脂層として設けること、及び、最内樹脂層としてエチレンリッチなランダム重合タイプのポリプロピレン（以下、エチレンリッチなランダムポリプロピレン、または、ERRPと記載することがある）とすることで、前記課題を解決できることを見出し、さらに、その製造方法としてアルミニウムの両面に化成処理を施し、また、アルミニウムの内容物側の化成処理面に、酸変性ポリプロピレンを接着性樹脂として押出し、前記ERRPフィルムをサンドイッチラミネート法により積層した後、得られた積層体を後加熱することによって、

前記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに到った。

前記後加熱を行うことによって、バリア層と接着樹脂層あるいは接着樹脂層と最内樹脂層との接着強度を向上させることができる。

前記接着強度をあげる別の方法としては、前記サンドイッチラミネートの際に、酸変性ポリプロピレンの押出し面、すなわち、アルミニウム面の表面温度が酸変性ポリプロピレンの軟化点温度以上に加熱する方法であつてもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料の層構成は、図11(a)に示すように、少なくとも基材層11と、接着層16と、化成処理層15aと、層状アルミニウム(アルミニウム層)12と、化成処理層15bと、接着樹脂層13と、最内樹脂層14とからなる積層体10からなっている。接着樹脂層13は酸変性ポリプロピレンからなり、最内樹脂層14はエチレンリッチなランダムポリプロピレンフィルムからなっている。図11(b)に示すように、最内樹脂層14が多層の最内樹脂層14a, 14bの多層フィルムからなり、このうち少なくとも1層がエチレンリッチなランダムポリプロピレンからなっている。また接着樹脂層13と最内樹脂層14とにより最内層が構成される。

さらに、前記サンドイッチラミネート工程において、アルミニウム12の最内樹脂層14側の面を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上に加熱する、または、ラミネートされた積層体10を後加熱によって、酸変性ポリプロピレンの軟化点以上に加熱してもよい。

本発明は、図11(a)または図11(b)に示すように、バリア層12の両面に化成処理層15a, 15bを設け、エチレンリッチなランダムポリプロピレンからなる最内樹脂層14をバリア層12の内面側に、接着樹脂層13を押出してサンドイッチラミネートして積層する(図9参照)。さらに、形成された積層体10を後加熱、または、サンドイッチラミネート時にアルミニウム12の最内樹脂層14側面の表面温度を、接着樹脂層13の軟化点以上に加熱するものである。

本発明におけるポリマー電池用包装材料の層構成は、図11(a)(b)に示すように、少なくとも基材層11, 化成処理層15a、バリア層12, 化成処理層15b、接着樹脂層13および最内樹脂層14からなる積層体10であり、最

内樹脂層 14 は、サンドイッチラミネート法により積層される。そして、前記最内樹脂層 14 を形成するフィルムは E R R P からなるフィルム、または、E R R P からなる層 14 a, 14 b を少なくとも 1 層以上含む多層フィルムとするものである。

次に、積層体の各層を構成する材料および貼り合わせについて説明する。

本発明における前記基材層 11 は、延伸ポリエステルまたはナイロンフィルムからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしては、ポリアミド樹脂、すなわち、ナイロン 6、ナイロン 6, 6、ナイロン 6 とナイロン 6, 6 との共重合体、ナイロン 6, 10、ポリメタキシリレンアジバミド (MXD 6) 等が挙げられる。

基材層 11 は、ポリマー電池として用いられる場合、外部のハード部分と直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールが存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、最外層は 6 μ m 以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては 12 ~ 25 μ m である。

本発明においては、基材層 11 は耐ピンホール性および電池の外装体とした時の絶縁性を向上させるために、積層化することも可能である。

基材層 11 を積層体化する場合、基材層 11 は 2 層以上の樹脂層を少なくとも一つを含み、各層の厚みが 6 μ m 以上、好ましくは、12 ~ 25 μ m である。最外層 11 を積層化する例としては、図示はしないが次の 1) ~ 7) が挙げられる。

- 1) 延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 2) 延伸ナイロン／延伸延伸ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性（包装機械、加工機械の中での搬送の安定性）、表面保護性（耐熱性、耐電解質性）を向上させるとともに、2 次加工としてポリマー電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と基材層 11 の摩擦抵抗を小さくする目的で、基材層 11 を多層化、最外層表面にフッ素系樹脂層、アクリル系樹脂層、シリコン系樹脂層等を設けることが好ましい。例え

ば、基材層 1 1 として以下のものが考えられる。

- 3) フッ素系樹脂層／延伸ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）
- 4) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）
- 5) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 6) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 7) アクリル系樹脂／延伸ナイロン（アクリル系樹脂はフィルム状、または液状コーティング後乾燥で硬化）

前記バリア層 1 2 は、外部からポリマー電池の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層単体のピンホール、および加工適性（パウチ化、エンボス成形性）を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせるために厚さ 15 μm 以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば、酸化珪素、アルミナ等を蒸着したフィルムなども挙げられるが、バリア層として好ましくは厚さが 20 ～ 80 μm のアルミニウムとする。

ピンホールの発生をさらに改善し、ポリマー電池の外装体のタイプをエンボスタイプとする場合、エンボス成形におけるクラックなどの発生のないものとするために、本発明者らは、バリア層 1 2 として用いるアルミニウム 1 2 の材質が、鉄含有量が 0.3 ～ 9.0 重量%、好ましくは 0.7 ～ 2.0 重量%とすることによって、鉄を含有していないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体を成形する時に側壁の形成も容易にできることを見出した。前記鉄含有量が、0.3 重量%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、前記アルミニウムの鉄含有量が 9.0 重量%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

また、冷間圧延で製造されるアルミニウムは焼きなまし（いわゆる焼鈍処理）条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本発明において用いるアルミニウムは焼きなましをしていない硬質処理品より、多少または完全に焼きなまし

処理をした軟質傾向にあるアルミニウムがよい。

前記、アルミニウムの柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工適性（バウチ化、エンボス成形）に合わせ適宜選定すればよい。たとえば、エンボス成形時のしわやピンホールを防止するためには、成形の程度に応じた焼きなましされた軟質アルミニウムを用いることができる。

本発明の課題に対して、本発明者らは、鋭意研究の結果、ポリマー電池用包装材料のバリア層 1 2 であるアルミニウムの表、裏面に化成処理を施すことによって、前記包装材料として満足できる積層体とすることができた。前記化成処理とは、具体的にはリン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物等の耐酸性皮膜を形成することによってエンボス成形時のアルミニウムと基材層との間のデラミネーション防止と、ポリマー電池の電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特にアルミニウムの表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつ、アルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、エンボス成形時、ヒートシール時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止、電解質と水分との反応により生成するフッ化水素によるアルミニウム内面側でのデラミネーション防止効果が得られた。

各種の物質を用いて、アルミニウム面に化成処理を施し、その効果について研究した結果、前記耐酸性皮膜形成物質のなかでも、フェノール樹脂、フッ化クロム（3）化合物、リン酸の 3 成分から構成されたものを用いるリン酸クロメート処理が良好であった。

前記化成処理 1 5 は、ポリマー電池の外装体本体がバウチタイプの場合には、アルミニウム 1 2 の最内樹脂層 1 4 側の片面だけでよい。

ポリマー電池の外装体本体がエンボスタイプの場合には、アルミニウム 1 2 の両面に化成処理することによって、エンボス成形の際のアルミニウム 1 2 と基材層 1 1 との間のデラミネーションを防止することができる。アルミニウム 1 2 の両面に化成処理した積層体をバウチタイプに用いてもよい。

さらに、本発明者らは、安定した接着強度を示す積層方法について鋭意研究の結果、基材層 1 1 と両面に化成処理したバリア層 1 2 の片面 1 5 a とをドライラ

ミネートし、バリア層12の他の面15bに酸変性ポリプロピレンを接着樹脂層15として酸変性ポリプロピレンを押出し、最内樹脂層14となるエチレンリッチなランダムポリプロピレンフィルムをサンドイッチラミネートして積層体10とした後、該積層体10を前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱することによって、所定の接着強度を有する積層体とすることができた。

前記加熱の具体的な方法としては、熱ロール接触式、熱風式、近または遠赤外線等の方法があるが、本発明においてはいずれの加熱方法でもよく、前述のように、接着樹脂がその軟化点温度以上に加熱できればよい。

また、別の方法としては、前記、サンドイッチラミネートの際に、アルミニウム12の最内樹脂層14側の表面温度が酸変性ポリプロピレン樹脂の軟化点に到達する条件に加熱することによっても接着強度の安定した積層体とすることができた。

最内樹脂層14に、用いる前記エチレンリッチなランダムポリプロピレンは、エチレンコンテンツが5～10mol%、好ましくは6～8mol%の範囲である。

本発明者らは、このように、ポリマー電池用包装材料の最内樹脂層14にERRPを用いることによって、外装体として、パウチ化、エンボス化における白化、クラックの発生を防止できることを見出した。

本発明において最内樹脂層14に用いるERRPは、通常のランダムプロピレンと比較して、樹脂が柔軟であるため、滑り性が悪くなる。その対策としては、最内樹脂層にアンチブロッキング剤（以下、AB剤記載）を添加してもよい。AB剤の添加量は、添加する樹脂層に対して0.1～2.0重量%程度の範囲である。

最内樹脂層14が多層14a、14bの場合には、AB剤はシール面を形成する層に添加すれば良い。AB剤を最内樹脂層14に添加することによって、シール層表面の摩擦係数の低減によるすべり性が向上し、ポリマー電池用包装材料の二次加工である製袋、エンボス加工性が良くなる。

添加するAB剤は、平均粒径15 μ m Φ 以下のシリカ、ゼオライト等の無機系滑材、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂からなる樹脂ビーズ等の有機系滑材を用

いることができる。

本発明のポリマー電池用包装材料における、接着樹脂層 13 としての前記酸変性ポリプロピレンとしては

- (1) ビガット軟化点 115°C 以上、融点 150°C 以上のホモタイプ、
- (2) ビガット軟化点 105°C 以上、融点 130°C 以上のエチレン-プロピレンとの共重合体（ランダム共重合タイプ）
- (3) 融点 110°C 以上である不飽和カルボン酸を用い酸変性重合した単体又はブレンド物

等を用いることができる。

また、前記酸変性ポリプロピレンには、密度が 900 kg/m^3 以下の低結晶性のエチレン-ブテン共重合体、低結晶性のプロピレン-ブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレン-プロピレン共重合体、非晶性のプロピレン-エチレン共重合体やエチレン-ブテン-プロピレン共重合体（ターポリマー）等を 5% 以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料における積層体の最内樹脂層 14 には、エチレンリッチなランダムポリプロピレン（ERRP）が好適に用いられる。最内樹脂層に ERRP を用いるのは、ERRP 同士でのヒートシール性がよいこと、防湿性、耐熱性等のポリマー電池用包装材料の最内樹脂層としての要求される保護物性を有し、また、ラミネート加工性の良さ、エンボス成形性の良さ等により、望ましい材質である。

本発明のポリマー電池用包装材料としての前記 ERRP は、厚さ $30\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、融点（ 120°C 以上）のものが望ましい。

また、最内樹脂層 14 としては、前記 ERRP 単層フィルムでもよいし、少なくとも ERRP からなる層を一層以上含む多層フィルムであっても良い。

最内樹脂層の具体的構成例を示す。なお、いずれの構成例も右側が内容物側である。

- (1) ERRP 単体（AB 剤添加）
- (2) ERRP/ERRP（AB 剤添加）

- (3) ERRP/PP
- (4) ERRP/PP/ERRP (AB剤添加)
- (5) PP/ERRP (AB剤添加)
- (6) ERRP/LLDPE/ERRP (AB剤添加)
- (7) ERRP/ホモPP

{略号等の説明 ERRP:エチレンリッチなランダムポリプロピレン、PP:エチレンコンテンツ3~4mol%のランダムポリプロピレン、ホモPP:ホモタイプポリプロピレン、LLDPE:線状低密度ポリエチレン、/:共押出しを示す}

前傾の(7)ERRP/ホモPPからなる最内樹脂層14は、パウチ化等においてわずかに白化することはあるが、ホモPPの滑りが良いため、エンボス成形性がよい。

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体10として、基材層11、バリア層12、接着樹脂層13、最内樹脂層14の他に、バリア層12と最内樹脂層14との間に中間層を設けてもよい。中間層は、ポリマー電池用包装材料としての強度向上、バリア性の改善安定化などのために積層されることがある。

本発明の積層体10における前記の各層には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製品2次加工(パウチ化、エンボス成形)適性を向上、安定化する目的のために、コロナ処理、プラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理をしてもよい。

本発明のポリマー電池用包装材料における基材層11とバリア層12の化成処理面15aとは、ドライラミネート法によって貼り合わせることが望ましい。

前記、基材層11とアルミニウム12のリン酸クロメート処理面15aとのドライラミネートに用いる接着剤16としては、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリエーテル系、シアノアクリレート系、ウレタン系、有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、エポキシ系、ポリエステルウレタン系、イミド系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、シリコン系の各種接着剤を用いることができる。

具体的実施例

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

化成処理は、いずれも、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム(3)化合物、リン酸からなる水溶液を、ロールコート法により、塗布し、皮膜温度が180℃以上となる条件において焼き付けた。クロムの塗布量は、10mg/m²(乾燥重量)である。

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

また、エンボスは片面エンボスとし、成形部の凹部(キャビティ)の形状は、30mm×50mm、深さ3.5mmとして成形して成形性の評価をした。

実施例中で用いた、酸変性ポリプロピレンは、軟化点105℃、融点146℃のランダムタイプポリプロピレンベース不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンを用いた。

ERRP(エチレンリッチなランダムポリプロピレン)は、いずれも、エチレンコンテンツ7mol%のランダムプロピレンで、融点132℃のものを用了。また、PP(ランダムプロピレン)は、エチレンコンテンツ3mol%、融点140℃のものを用了。

実施例10-1(パウチタイプ)

アルミニウム20μmの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン25μmをドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性ポリプロピレンを接着樹脂として、20μmの厚さに押出して、ERRPからなるフィルム(厚さ30μm)をサンドイッチラミネート法により積層し、得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体実施例10-1を得た。

なお、ERRPフィルムの製膜において、シリカ(平均粒径10μm)を0.2重量%添加した。

実施例10-2(エンボスタイプ)

アルミニウム40μmの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイ

ロン25 μm をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性ポリプロピレンを接着樹脂として20 μm の厚さに押出して、ERRPからなるフィルム（厚さ30 μm ）をサンドイッチラミネート法により積層し、得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体実施例10-2を得た。

なお、ERRPフィルムの製膜において、シリカ（平均粒径10 μm ）を0.2重量%添加した。

実施例10-3（エンボスタイプ）

アルミニウム40 μm の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン25 μm をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面を赤外線および熱風の吹き付けにより、その表面温度が150℃とした状態で、酸変性ポリプロピレンを接着樹脂として20 μm の厚さに押出して、ERRPからなるフィルム（厚さ30 μm ）をサンドイッチラミネート法により積層して検体実施例10-3を得た。

なお、ERRPフィルムの製膜において、シリカ（平均粒径10 μm ）を0.2重量%添加した。

実施例10-4（エンボスタイプ）

アルミニウム40 μm の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン25 μm をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性ポリプロピレンを接着樹脂として20 μm の厚さに押出して、ERRP（AB剤を下記により添加した4種）からなるフィルム（厚さ30 μm ）をサンドイッチラミネート法により積層し、得られたそれぞれの積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体実施例（10-4-1）～（10-4-4）を得た。

（10-4-1） 平均筒部8 μm のゼオライトを0.5重量%添加

（10-4-2） 平均筒部8 μm のゼオライトを1.2重量%添加

（10-4-3） 平均筒部10 μm のアクリル樹脂0.8重量%添加

（10-4-4） 平均筒部10 μm のアクリル樹脂1.5重量%添加

実施例10-5（エンボスタイプ）

アルミニウム $40\ \mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン $25\ \mu\text{m}$ をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性ポリプロピレンを接着樹脂として $20\ \mu\text{m}$ の厚さに押出して、ERRP5/PP20/ERRP5 からなる多層フィルム（厚さ $30\ \mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネート法により積層し、得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体実施例 10-5 を得た。

なお、ERRP フィルムの製膜において、最内層となる ERRP 層（厚さ $5\ \mu\text{m}$ ）にシリカ（平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ ）を 0.2 重量% 添加した。

比較例 10-1（パウチタイプ）

アルミニウム $40\ \mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン $25\ \mu\text{m}$ をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性ポリプロピレンを接着樹脂として $20\ \mu\text{m}$ の厚さに押出して、PP からなるフィルム（厚さ $30\ \mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネート法により積層し、得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体比較例 10-1 を得た。

比較例 10-2（エンボスタイプ）

アルミニウム $40\ \mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン $25\ \mu\text{m}$ をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性ポリプロピレンを接着樹脂として $20\ \mu\text{m}$ の厚さに押出して、PP からなるフィルム（厚さ $30\ \mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネート法により積層して検体比較例 10-2 を得た。

得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体比較例 10-2 を得た。

比較例 10-3（エンボスタイプ）

アルミニウム $40\ \mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン $25\ \mu\text{m}$ をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性ポリプロピレンを接着樹脂として $20\ \mu\text{m}$ の厚さに押出して、ERRP からなるフィルム（厚さ $30\ \mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネート法により積層して検体比較例 10-3 を得た。

なお、ERRPフィルムの製膜において、シリカ（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）を0.2重量％添加した。

比較例10-4（エンボスタイプ）

アルミニウム $40\mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン $25\mu\text{m}$ をドライラミネート法により貼り合わせた。次に、化成処理した他の面に、酸変性ポリプロピレンを接着樹脂として $20\mu\text{m}$ の厚さに押出して、ERRP（AB剤無添加）なるフィルム（厚さ $30\mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネート法により積層して検体比較例10-4を得た。

得られた積層体を酸変性ポリプロピレンの軟化点以上となる条件で加熱して検体比較例10-4を得た。

<エンボス成形、包装>

得られた各検体の内、実施例1および比較例1は、縦 65mm ×横 40mm のピロータイプのパウチを製袋した。また、実施例10-2～実施例10-5および比較例10-2～比較例10-4は、片面エンボスタイプの外装体とし、そのためのエンボス部は、 55mm × 30mm 、深さは 3.5mm とした。得られた、パウチおよびエンボスシート、それぞれ100ヶにポリマー電池本体を包装して密封シールをして下記の評価を行った。なお、実施例、比較例とも、シールの中はすべて 5mm とした。

<評価方法>

1) パウチ化、エンボス成形時のデラミネーションおよび白化、クラック

パウチ化、またはエンボス直後にアルミニウムと基材層とのデラミネーションの有無、白化、クラックの発生を確認した。

2) 耐内容物性

保存条件として、各検体にリチウム塩を添加したカーボネート系溶剤を封入し、 60°C 、 $90\%\text{RH}$ の恒温槽に、7日間保存した後に、アルミニウムと接着基部樹脂層との接着面におけるデラミネーションの有無を確認した。

<結果>

実施例10-1～実施例10-5は、パウチ化、エンボス成形において、いずれも白化、クラックの発生はなかった。比較例1においては、100検体中15

検体にパウチ内面折り曲げ部にクラックが発生した。また、比較例 2 においては、100 検体中、50 検体の成形側壁部に白化が認められた。

実施例 10-3 においては、白化、クラック等全く問題がなかったが、比較例 3 においては、耐内容物性において、すべての検体においてデラミネーションとなった。

実施例 10-4 は添加剤の種類、量の 4 条件ともに、安定したエンボス成形性を示し、比較例 10-4 は、エンボス成形において、100 検体全ての成形部にシワが生じ、20 検体にピンホールが発生した。

実施例 10-5 は、白化、クラック認められず、また耐内容物性においても問題はなかった。

本発明のポリマー電池用包装材料において、最内樹脂層をエチレンリッチなランダムプロピレンとしたことによって、パウチの折り曲げ部、エンボス成形部での白化あるいはクラックの発生がなくなり、外装体としての密封性が安定する効果が顕著であった。また、アルミニウムの両面に施した化成処理によって、エンボス成形時、及びヒートシール時の基材層とアルミニウムとの間でのデラミネーションの発生を防止することができ、また、ポリマー電池の電解質と水分との反応により発生するフッ化水素によるアルミニウム面の腐食を防止できることにより、アルミニウムとの内容物側の層とのデラミネーションをも防止できる顕著な効果を示す。

また、最内樹脂層のエチレンリッチなランダムポリプロピレンフィルムは、酸変性ポリプロピレンを接着性樹脂としてサンドイッチラミネート法により積層できるので生産性がよく、また後加熱処理、または、アルミニウムのラミネート面を加熱した状態において、サンドイッチラミネートすることによってポリマー電池用包装材料としての満足する接着強度を得ることができた。

請求の範囲

1. ポリマー電池を包装するポリマー電池用包装材料において、少なくとも
基材層と、
アルミニウムと、
化成処理層と、
最内層とを備え、
最内層は単一層からなることを特徴とするポリマー電池用包装材料。
2. 前記最内層がキャストポリプロピレンからなることを特徴とする請求項
1に記載のポリマー電池用包装材料。
3. 化成処理層がリン酸クロメート処理により形成されたことを特徴とする
請求項2に記載のポリマー電池用包装材料。
4. 化成処理層と最内層との間に、ドライラミネート法により形成された接
着層が介在されていることを特徴とする請求項2に記載のポリマー電池用包装材
料。
5. 最内層がポリエチレン系樹脂であることを特徴とする請求項1記載のポ
リマー電池用包装材料。
6. 最内層が中密度ポリエチレンであることを特徴とする請求項5に記載の
ポリマー電池用包装材料。
7. 最内層が線状低密度ポリエチレンであることを特徴とする請求項5に記
載のポリマー電池用包装材料。
8. 化成処理層がリン酸クロメート処理により形成されたことを特徴とする
請求項5に記載のポリマー電池用包装材料。
9. ポリマー電池を包装するポリマー電池用包装材料において、少なくとも
基材層と、
アルミニウムと、
化成処理層と、
最内層とを備え、
最内層は接着樹脂層と最内樹脂層とからなることを特徴とするポリマー電池用

包装材料。

10. 接着樹脂層が酸変性PP樹脂、最内樹脂層がポリプロピレン樹脂からなり、接着樹脂層および最内層が共押出しにより製膜されることを特徴とする請求項9に記載のポリマー電池用包装材料。

11. 化成処理層がリン酸クロメート処理により形成されたことを特徴とする請求項10に記載のポリマー電池用包装材料。

12. 接着樹脂層が酸変性PP樹脂、最内樹脂層がポリプロピレンフィルム層からなり、接着樹脂層および最内樹脂層がサンドイッチラミネート法により設けられることを特徴とする請求項9に記載のポリマー電池用包装材料。

13. 化成処理層がリン酸クロメート処理により形成されたことを特徴とする請求項12に記載のポリマー電池用包装材料。

14. 基材層と、アルミニウムとの間に追加の化成処理層を設けたことを特徴とする請求項12に記載のポリマー電池用包装材料。

15. 接着樹脂層が酸変性ポリプロピレン樹脂を含むとともに、最内樹脂層がエチレンとブテンとプロピレンの3成分共重合体からなるターポリマー樹脂を含み、接着樹脂層および最内層が共押出しにより製膜されることを特徴とする請求項9に記載のポリマー電池用包装材料。

16. 化成処理層がリン酸クロメート処理により形成されたことを特徴とする請求項15に記載のポリマー電池用包装材料。

17. 最内樹脂層がターポリマー樹脂を5%以上含むポリプロピレン樹脂層からなることを特徴とする請求項15に記載のポリマー電池用包装材料。

18. 最内樹脂層はターポリマー樹脂を5%以上含むポリプロピレン樹脂層を少なくとも1層有する多層構成からなることを特徴とする請求項15に記載のポリマー電池用包装材料。

19. 接着樹脂層は、ターポリマー樹脂を5%以上含む酸変性PP樹脂からなることを特徴とする請求項15に記載のポリマー電池用包装材料。

20. 基材層とアルミニウムとの間に追加の化成処理層が介在されていることを特徴とする請求項15に記載のポリマー電池用包装材料。

21. 接着樹脂層が酸変性ポリプロピレン樹脂を含むとともに、最内樹脂層

がエチレンとブテンとプロピレンの3成分共重合体からなるターポリマーを含むフィルム層からなり、接着樹脂層と最内樹脂層がサンドイッチラミネートにより設けられることを特徴とする請求項9に記載のポリマー電池用包装材料。

22. 化成処理層がリン酸クロメート処理により形成されたことを特徴とする請求項21に記載のポリマー電池用包装材料。

23. 最内樹脂層がターポリマー樹脂を5%以上含むポリプロピレン樹脂層フィルムからなることを特徴とする請求項21に記載のポリマー電池用包装材料。

24. 最内樹脂層がターポリマー樹脂を5%以上含むポリプロピレン樹脂層を少なくとも1層有する多層構成のフィルム層からなることを特徴とする請求項21に記載のポリマー電池用包装材料。

25. 接着樹脂層がターポリマー樹脂を5%以上含む酸変性PP樹脂からなることを特徴とする請求項21に記載のポリマー電池用包装材料。

26. 接着樹脂層は、酸変性ポリエチレンからなり、最内樹脂層はポリエチレンからなり、接着樹脂層と最内層を共押出し法により形成したことを特徴とする請求項9に記載のポリマー電池用包装材料。

27. 化成処理層はリン酸クロメート処理により形成されたことを特徴とする請求項26に記載のポリマー電池用包装材料。

28. 基材層とアルミニウムとの間に追加の化成処理層を設けたことを特徴とする請求項26に記載のポリマー電池用包装材料。

29. 接着樹脂層は酸変性ポリエチレンからなり、最内層はポリエチレンからなり、接着樹脂層と最内層をサンドイッチラミネートにより設けたことを特徴とする請求項9に記載のポリマー電池用包装材料。

30. 化成処理層はリン酸クロメート処理により形成されたことを特徴とする請求項29に記載のポリマー電池用包装材料。

31. 基材層とアルミニウムとの間に、追加の化成処理層を設けたことを特徴とする請求項29に記載のポリマー電池用包装材料。

32. 接着樹脂層が酸変性ポリプロピレン樹脂を主成分として形成され、最内樹脂層が少なくともエチレンコンテンツが5~10mol%であるエチレンリッチなランダムポリプロピレンからなる層を含み、接着樹脂層および最内樹脂層

が共押出し製膜されることを特徴とする請求項 9 記載のポリマー電池用包装材料。

33. 化成処理層はリン酸クロメート処理により形成されたことを特徴とする請求項 32 に記載のポリマー電池用包装材料。

34. 最内樹脂層がエチレンリッチなポリプロピレンであることを特徴とする請求項 32 に記載のポリマー電池用包装材料。

35. 前記最内樹脂層がエチレンリッチなランダムポリプロピレンを含む樹脂層を少なくとも 1 層有する多層構成からなることを特徴とする請求項 32 に記載のポリマー電池用包装材料。

36. 前記最内樹脂層にブロッキング防止剤が添加されていることを特徴とする請求項 32 に記載のポリマー電池用包装材料。

37. 接着樹脂層が酸変性ポリプロピレンを主成分として形成され、最内樹脂層が少なくともエチレンコンテンツが 5～10 mol % であるエチレンリッチなランダムポリプロピレンからなるフィルム層を含み、接着樹脂層と最内樹脂層とがサンドイッチラミネートにより設けられていることを特徴とする請求項 9 記載のポリマー電池用包装材料。

38. 化成処理層はリン酸クロメート処理により形成されたことを特徴とする請求項 37 に記載のポリマー電池用包装材料。

39. 基材層とアルミニウムとの間にドライラミネート法により形成された接着層が介在されたことを特徴とする請求項 37 に記載のポリマー電池用包装材料。

40. 最内樹脂層がエチレンコンテンツを 5～10 mol % 含むランダムポリプロピレンからなるフィルム層となっていることを特徴とする請求項 37 に記載のポリマー電池用包装材料。

41. 最内樹脂層がエチレンリッチなランダムポリプロピレンからなる樹脂層を少なくとも 1 層有する多層構成のフィルム層からなることを特徴とする請求項 37 に記載のポリマー電池用包装材料。

42. 最内樹脂層にブロッキング防止剤が添加されていることを特徴とする請求項 37 に記載のポリマー電池用包装材料。

43. アルミニウムの片面に化成処理を施す工程と、

基材とアルミニウムの前記化成処理を施さない面とをドライラミネートする工程と、

アルミニウムの前記化成処理を施した面に最内層を形成する樹脂を押出し法により形成するとともに、該押出樹脂の溶融膜のアルミニウム側の面をオゾン処理しながら積層する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

44. アルミニウムの片面に化成処理を施す工程と、

基材とアルミニウムの前記化成処理を施さない面とをドライラミネートする工程と、

アルミニウムの前記化成処理を施した面に接着樹脂層と最内樹脂層とを共押出しして、溶融膜とした接着樹脂層のアルミニウム面側のオゾン処理しながら積層する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

45. アルミニウムの片面に化成処理を施す工程と、

基材とアルミニウムの前記化成処理を施さない面とをドライラミネートする工程と、

アルミニウムの前記化成処理を施した面に接着樹脂層を押出して、最内樹脂層となるフィルムをサンドイッチラミネートするとともに、接着樹脂層の溶融膜のアルミニウム側の面をオゾン処理しながら積層する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

46. 接着樹脂層として中密度ポリエチレンを用いることを特徴とする請求項44または請求項45に記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

47. 接着樹脂層として線状低密度ポリエチレンを用いることを特徴とする請求項44または請求項45に記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

48. 得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂層の軟化点以上になる条件に加熱する工程を更に備えたことを特徴とする請求項43乃至45のいずれかに記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

49. 溶融膜が対面するアルミニウムの面を溶融膜の軟化点以上になる条件に加熱して溶融膜とアルミニウムを積層することを特徴とする請求項43乃至45のいずれかに記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

50. 少なくとも基材層、アルミニウム、化成処理層、および最内層を順次積層する工程を備え、

最内層がポリエチレン系樹脂であることを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

51. 最内層が中密度ポリエチレンであることを特徴とする請求項50に記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

52. 最内層が線状低密度ポリエチレンであることを特徴とする請求項50に記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

53. 化成処理層はリン酸クロメート処理により形成されることを特徴とする請求項50に記載のポリマー電池用包装材料。

54. アルミニウムの両面に化成処理を施す工程と、
基材と化成処理を施したアルミニウムの一方の面とをドライラミネートする工程と、

化成処理を施したアルミニウムの他の面に最内層を形成する樹脂を押出し法により形成するとともに、該押出樹脂の溶融膜のアルミニウム側の面をオゾン処理しながら積層する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

55. アルミニウムの両面に化成処理を施す工程と、
基材と前記化成処理を施したアルミニウムの一方の面とをドライラミネートする工程と、

前記化成処理を施したアルミニウムの他の面に接着樹脂層と最内樹脂層とを共押出しして溶融膜とした接着樹脂層のアルミニウム面側の面をオゾン処理しながら積層する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

56. アルミニウムの両面に化成処理を施す工程と、
基材と化成処理を施したアルミニウムの一方の面とをドライラミネートする工程と、

前記化成処理を施したアルミニウムの他の面に接着樹脂層を押出して、最内層となるフィルムをサンドイッチラミネートするとともに、接着樹脂の溶融膜のアルミニウム側の面をオゾン処理しながら積層する工程とを備えたことを特徴とす

るポリマー電池用包装材料の製造方法。

57. 接着樹脂層として中密度ポリエチレンを用いることを特徴とする請求項54乃至56のいずれかに記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

58. 接着樹脂層として線状低密度ポリエチレンを用いることを特徴とする請求項54乃至56のいずれかに記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

59. 得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂の軟化点以上になる条件に加熱する工程を更に備えたことを特徴とする請求項54乃至56のいずれかに記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

60. 前記溶融膜が対面するアルミニウムの面を溶融膜の軟化点以上に加熱して溶融膜とアルミニウムを積層することを特徴とする請求項54乃至56のいずれかに記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

61. アルミニウムの少なくとも一面に化成処理を施す工程と、
基材とアルミニウムの一方の面とをドライラミネートする工程と、
前記化成処理を施したアルミニウムの他の面に接着樹脂層、最内樹脂層を共押し製膜して積層体とする工程と、

得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂層が、その軟化点以上になる条件で加熱する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

62. アルミニウムの両面に対して化成処理を施すことを特徴とする請求項61記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

63. アルミニウムの少なくとも一面に化成処理を施す工程と、
基材とアルミニウムの一方の面とをドライラミネートする工程と、
前記化成処理を施したアルミニウムの他の面に、ポリプロピレンフィルムを酸変性PP樹脂を接着樹脂層として、サンドイッチラミネート法によりラミネートして積層体を作製する工程と、

得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂層がその軟化点以上になる条件に加熱する工程と、を備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

64. アルミニウムの両面に対して化成処理を施すことを特徴とする請求項

6 3 記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

6 5. アルミニウムの少なくとも片面に化成処理を施す工程と、
基材と前記アルミニウムの一方向の面とをドライラミネートする工程と、
前記化成処理を施したアルミニウムの他の面に、酸変性ポリエチレン樹脂とポリエチレン樹脂とを共押出しして積層体を形成する工程と、
積層体を後加熱により、前記酸変性ポリエチレン樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

6 6. アルミニウムの両面に対して化成処理を施すことを特徴とする請求項 6 5 記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

6 7. アルミニウムの少なくとも一面に化成処理を施す工程と、
基材と前記アルミニウムの一方向の面とをドライラミネートする工程と、
前記化成処理を施したアルミニウムの他の面に、ポリエチレンフィルムを酸変性ポリエチレン樹脂を接着樹脂として、サンドイッチラミネート法によりラミネートして積層体を作製する工程と、
得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱する工程と、を備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

6 8. アルミニウムの両面に対して化成処理を施すことを特徴とする請求項 6 7 記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

6 9. アルミニウムの少なくとも一面に化成処理を施す工程と、
基材と前記アルミニウムの一方向の面とをドライラミネートする工程と、
前記化成処理を施したアルミニウムの他の面に、酸変性ポリプロピレンからなる接着樹脂層と、エチレンリッチなランダムポリプロピレンからなる最内樹脂層を共押出しラミネートして積層体とする工程と、

該積層体を前記酸変性ポリプロピレンの軟化点以上に加熱する工程とを備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

7 0. 最内樹脂層はエチレンリッチなランダムポリプロピレンを含む層を 1 層以上有する多層構造を有することを特徴とする請求項 6 9 記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

7 1. アルミニウムの少なくとも一面に化成処理を施す工程と、
基材と前記アルミニウムの方の面とをドライラミネートする工程と、
前記化成処理を施したアルミニウムの他の面を酸変性ポリプロピレンの軟化点温度以上に加熱するとともに、酸変性ポリプロピレンからなる接着樹脂とエチレンリッチなランダムポリプロピレンからなる最内樹脂とを共押出しラミネートして積層体とする工程と、を備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

7 2. 最内樹脂層はエチレンリッチなランダムポリプロピレンを含む層を1層以上有する多層の構造を有することを特徴とする請求項7 1記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

7 3. アルミニウムの少なくとも一面に化成処理を施す工程と、
基材と前記アルミニウムの方の面とをドライラミネートする工程と、
前記化成処理を施したアルミニウムの他の面に、エチレンリッチなランダムポリプロピレンフィルム層を酸変性ポリプロピレン樹脂を接着樹脂としてサンドイッチラミネート法によりラミネートして積層体を得る工程と、
得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱する工程と、を備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

7 4. ポリプロピレン層は、エチレンリッチなランダムポリプロピレン層を含む多層フィルムとなっていることを特徴とする請求項7 3記載のポリマー電池用包装材料の製造方法。

7 5. アルミニウムの少なくとも一面に化成処理を施す工程と、
基材と前記アルミニウムの方の面とをドライラミネートする工程と、
前記化成処理を施したアルミニウムの他の面を酸変性ポリプロピレンの軟化点温度以上に加熱するとともに、最内樹脂層をエチレンリッチなランダムポリプロピレンフィルムとし、酸変性ポリプロピレン樹脂を接着樹脂としてサンドイッチラミネート法により積層して積層体を作製する工程と、を備えたことを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

7 6. ポリプロピレンフィルム層は、エチレンリッチなランダムポリプロピレン層を含む多層フィルムとなっていることを特徴とする請求項7 5記載のポリ

マー電池用包装材料の製造方法。

1/12

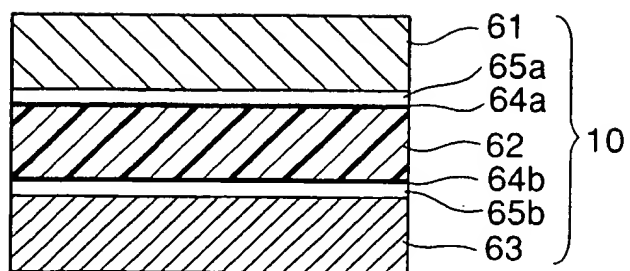


FIG.1

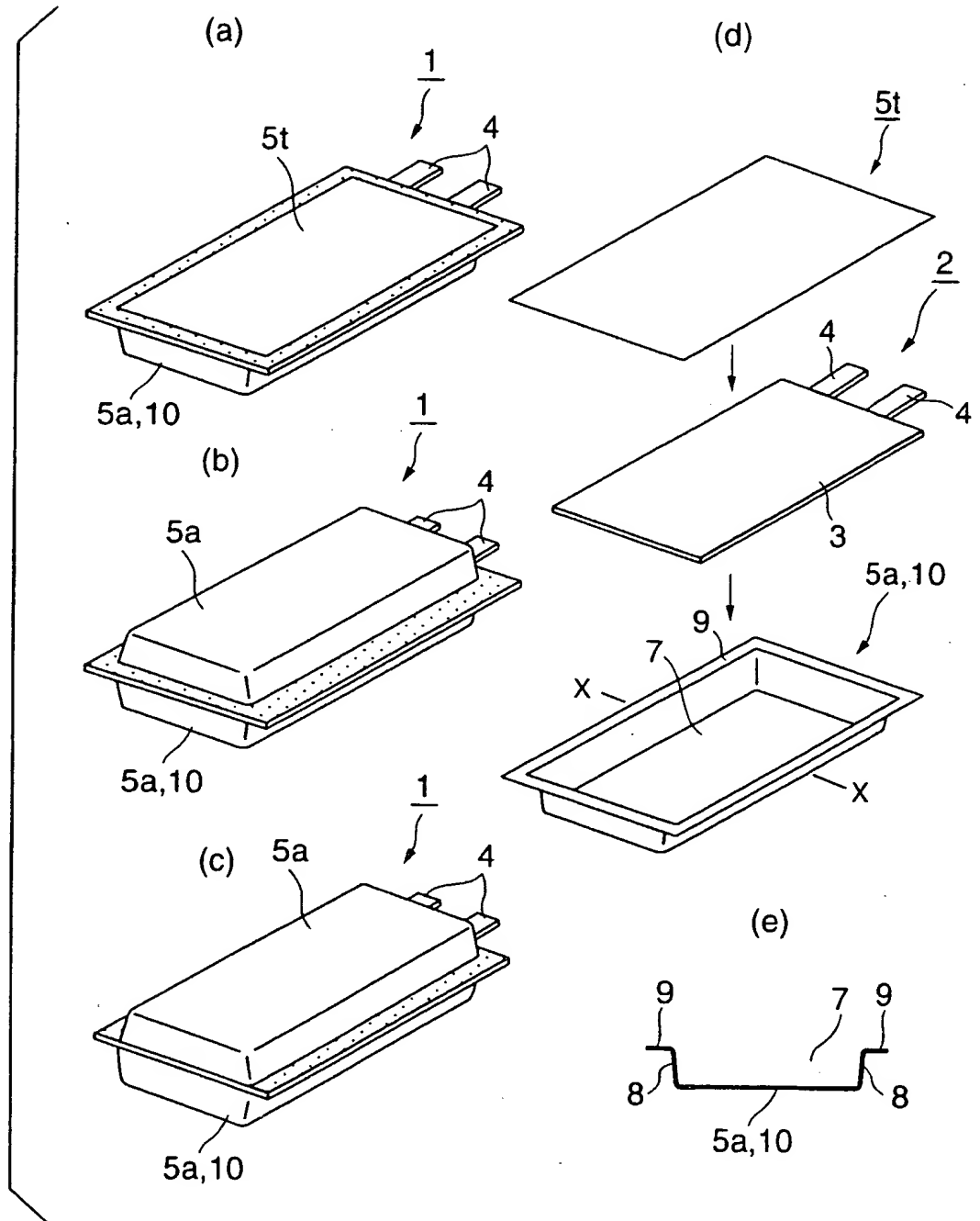


FIG.2

3/12

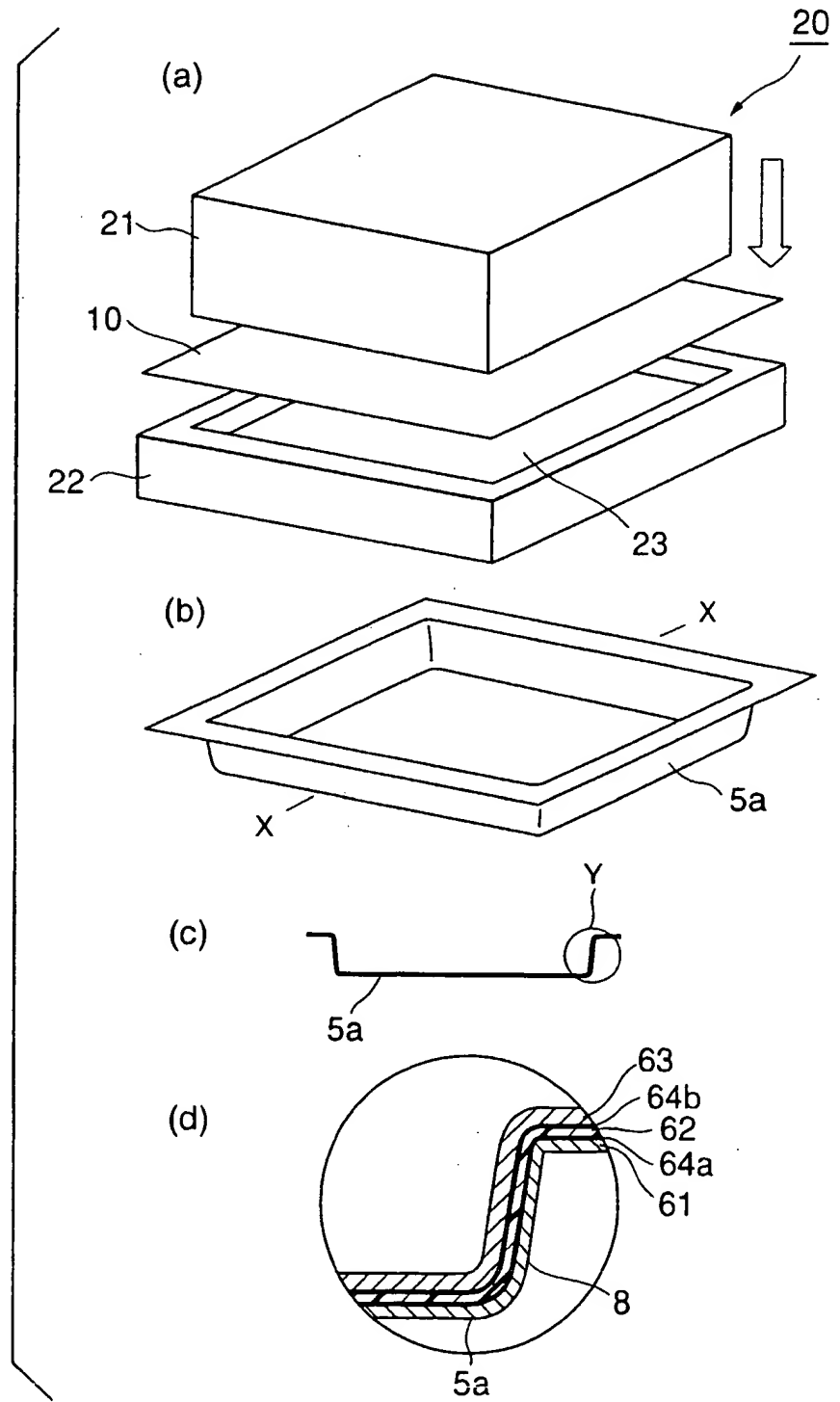


FIG.3

4/12

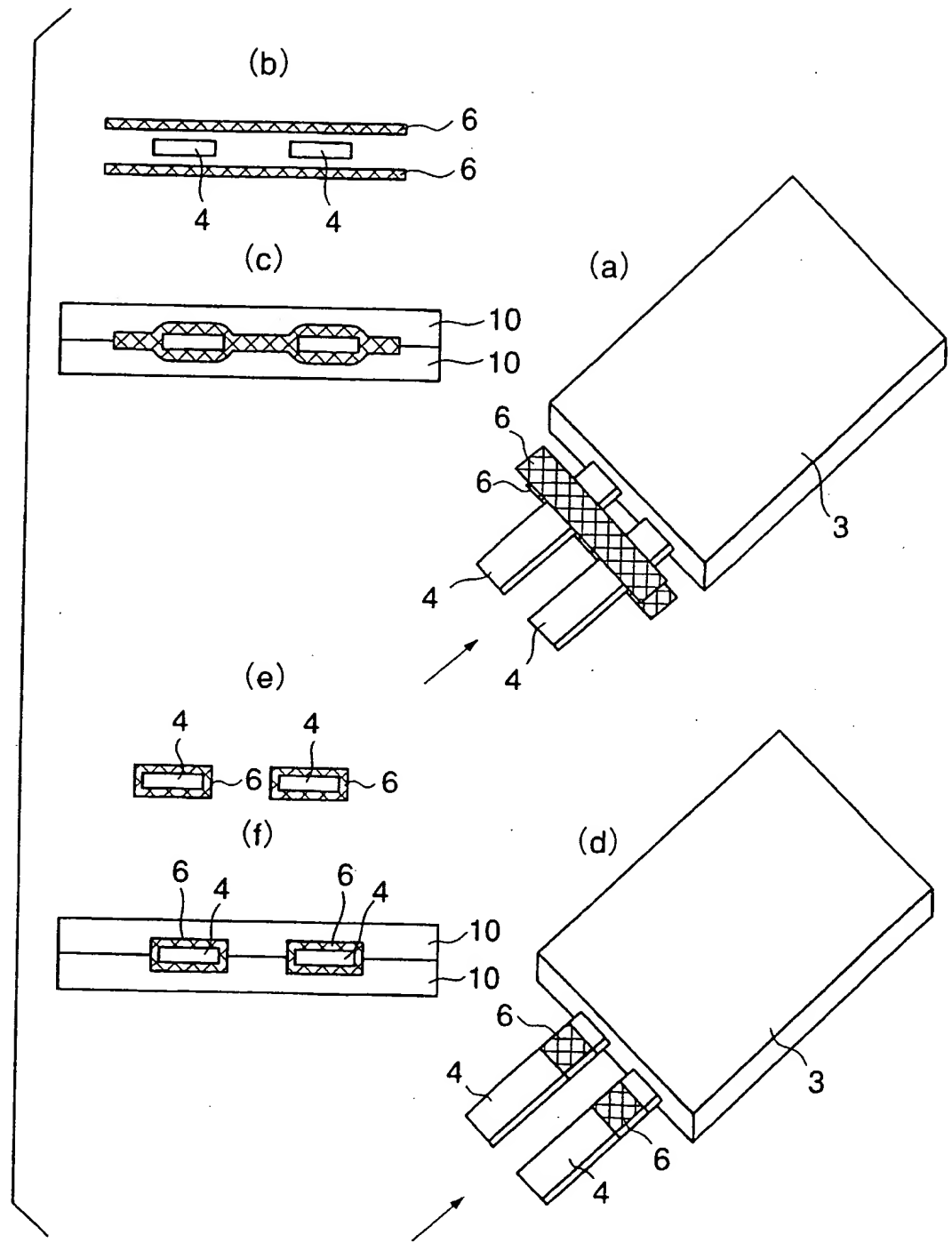


FIG.4

5/12

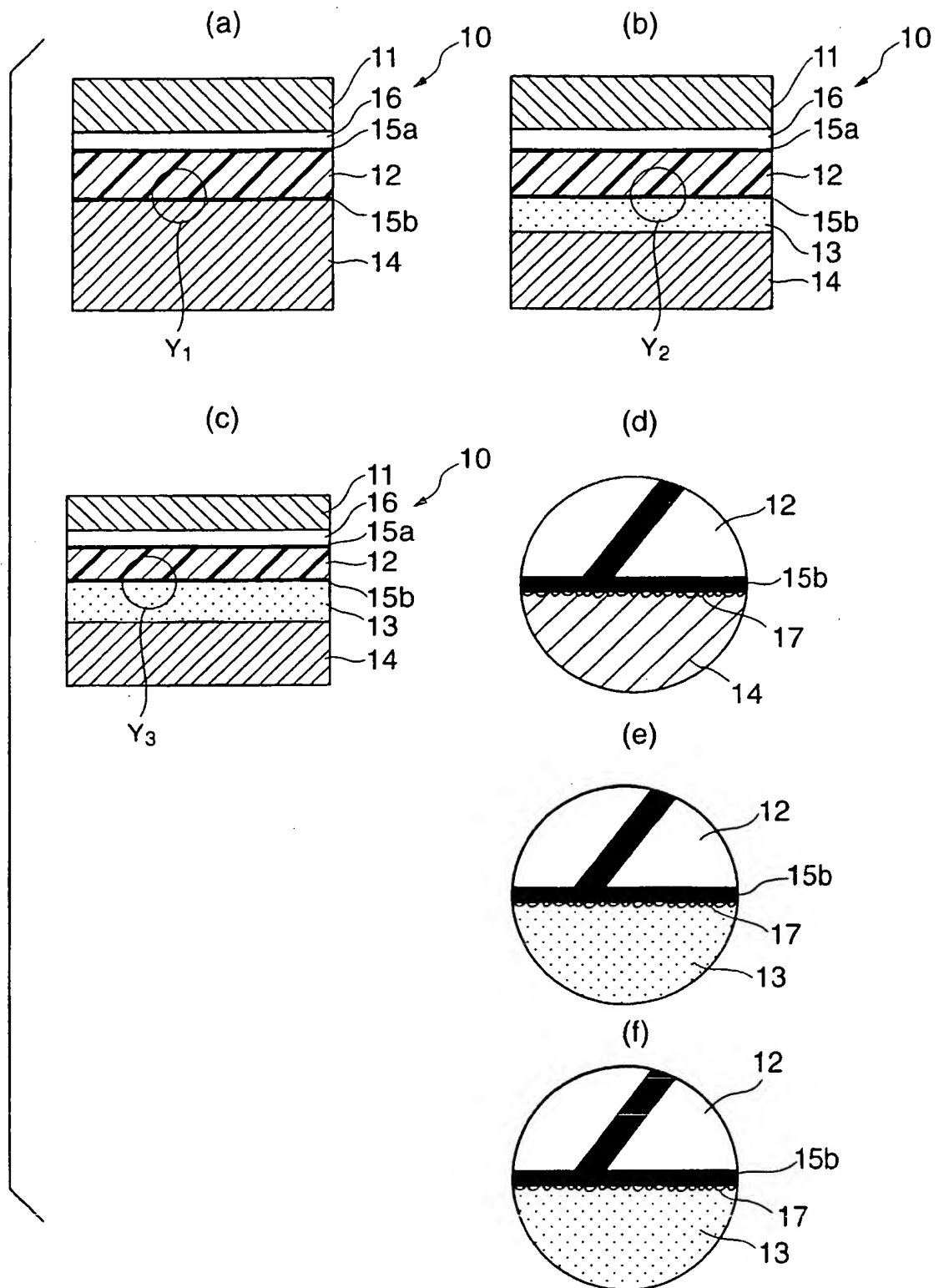


FIG.5

6/12

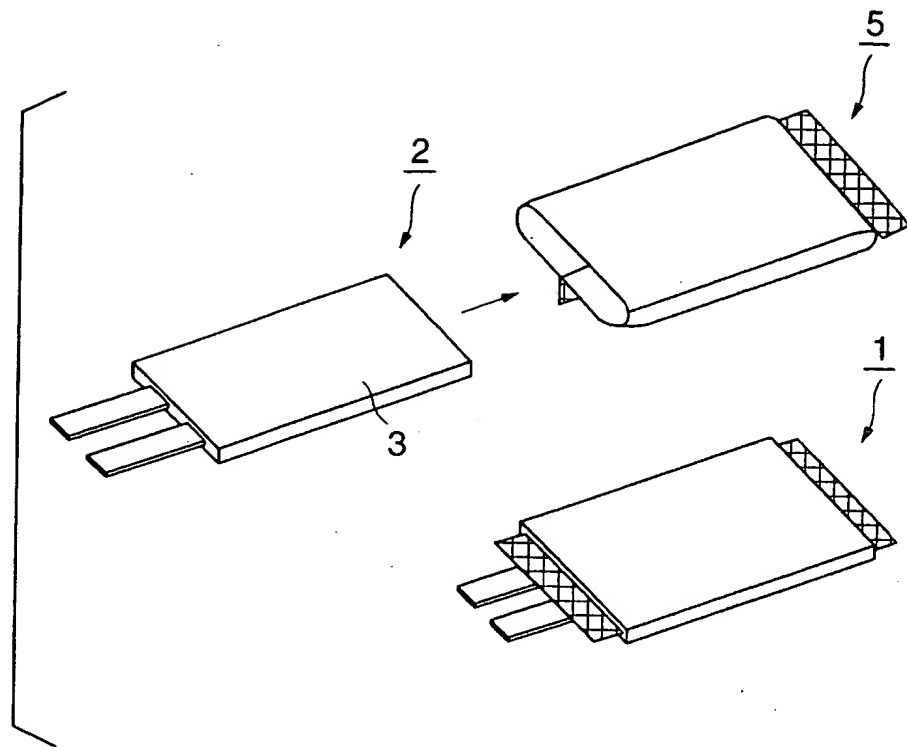


FIG.6

7/12

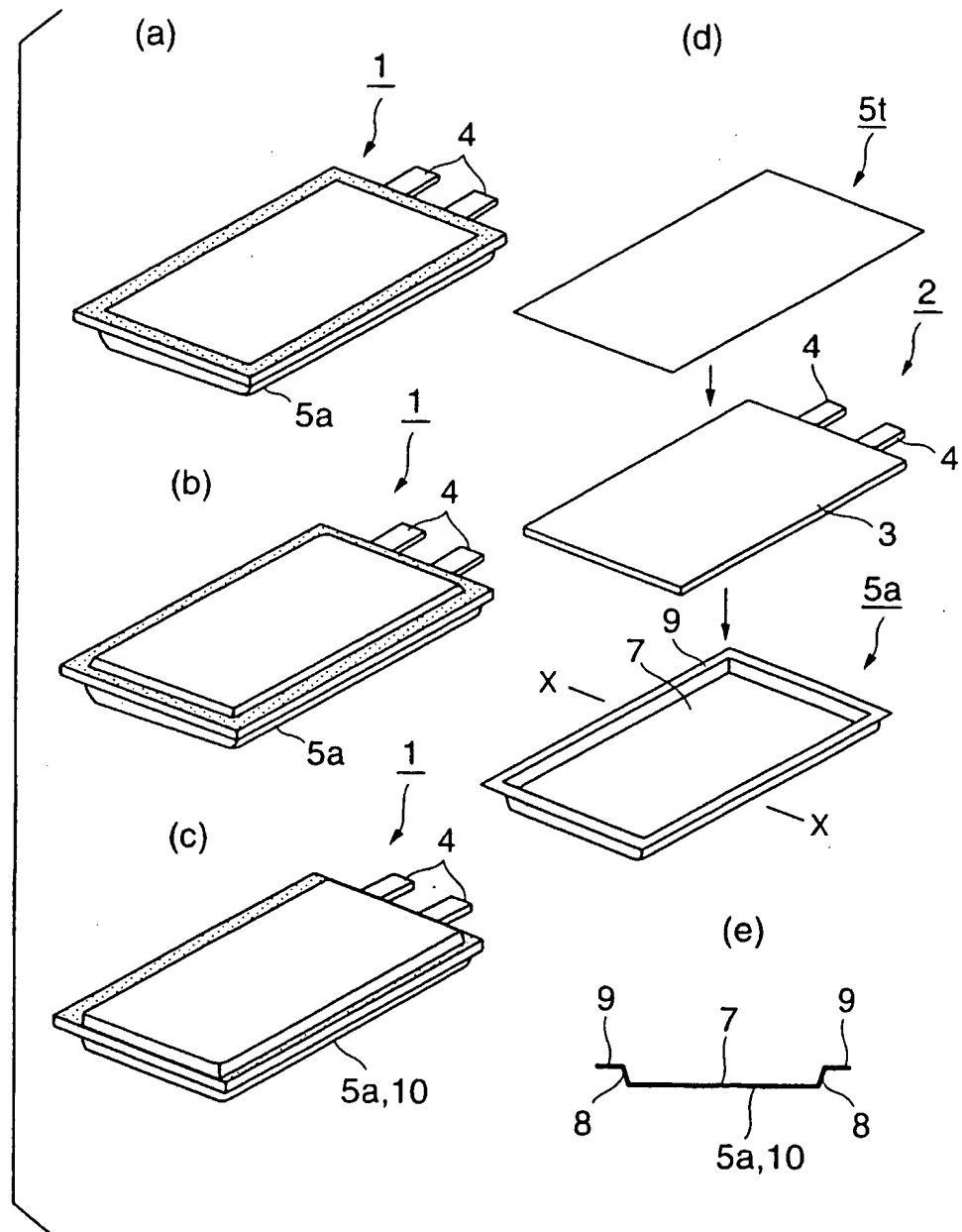


FIG.7

8/12

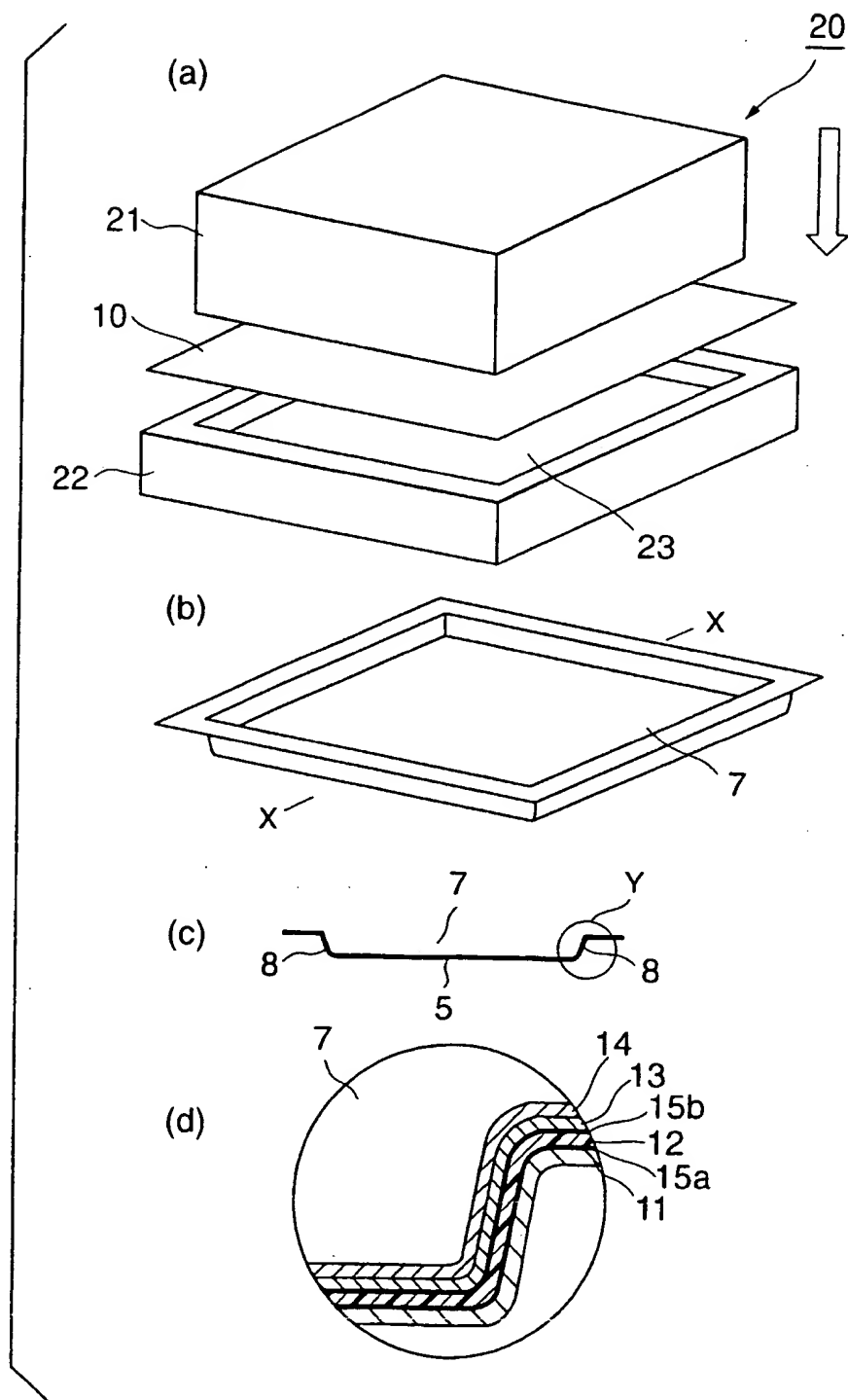


FIG.8

9/12

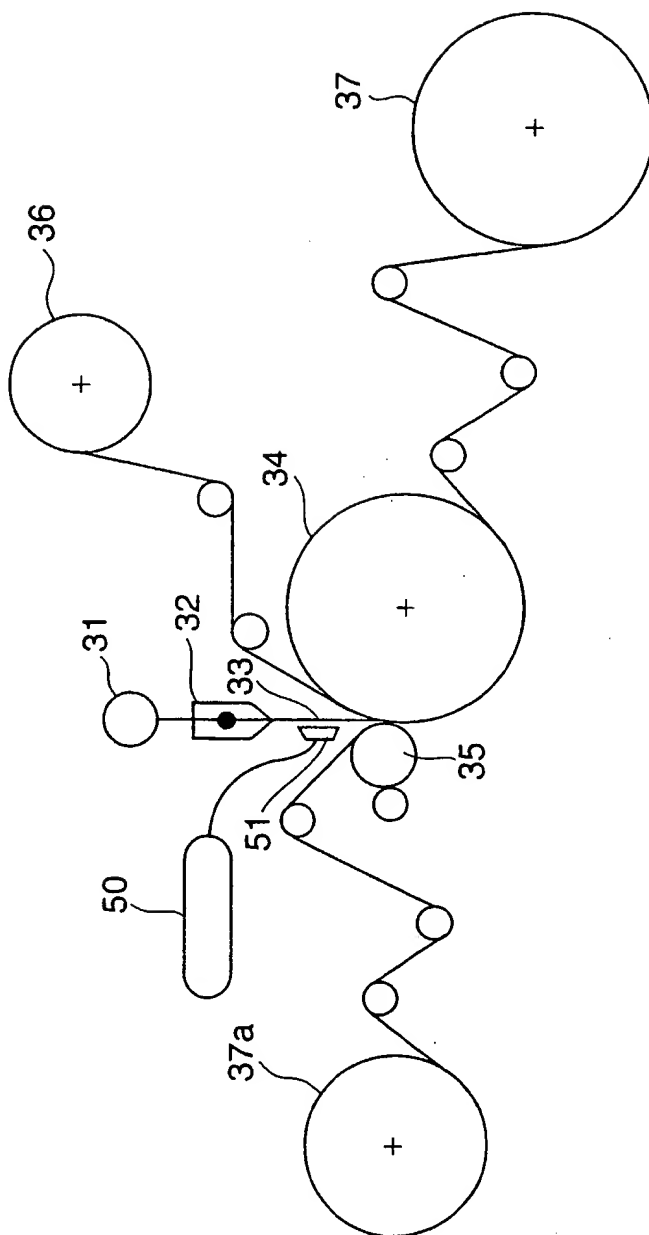


FIG.9

10/12

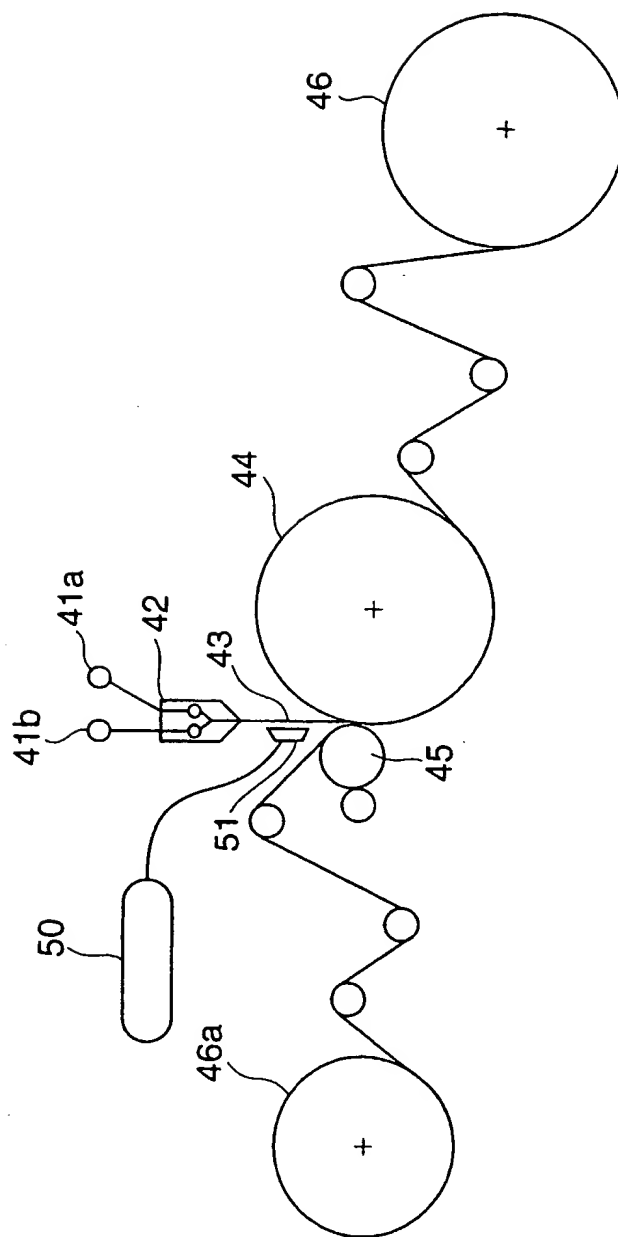


FIG.10

11/12

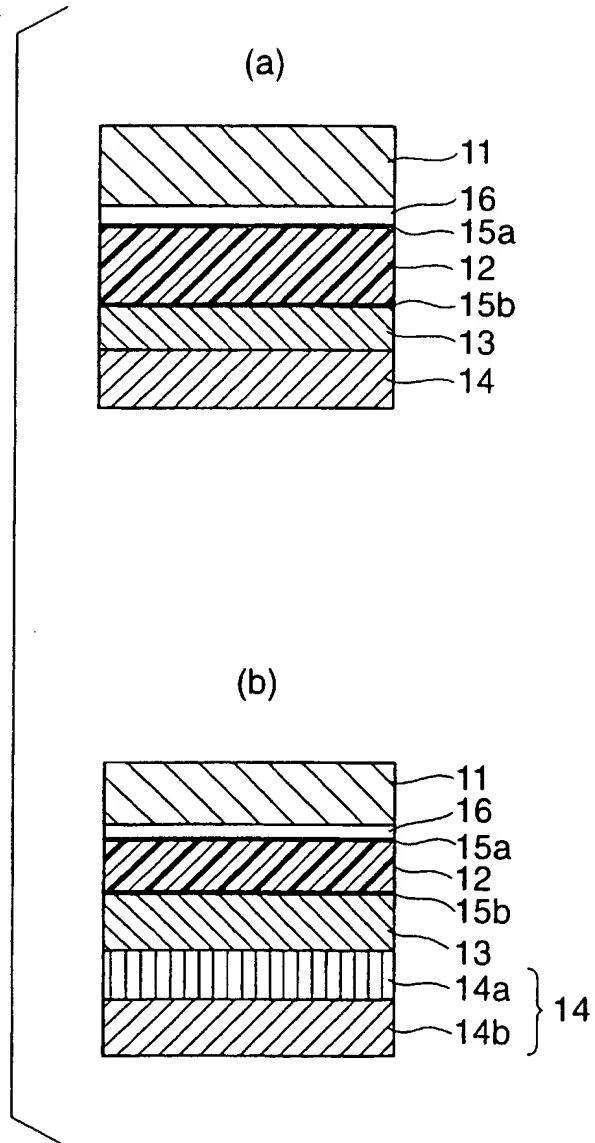


FIG.11

12/12

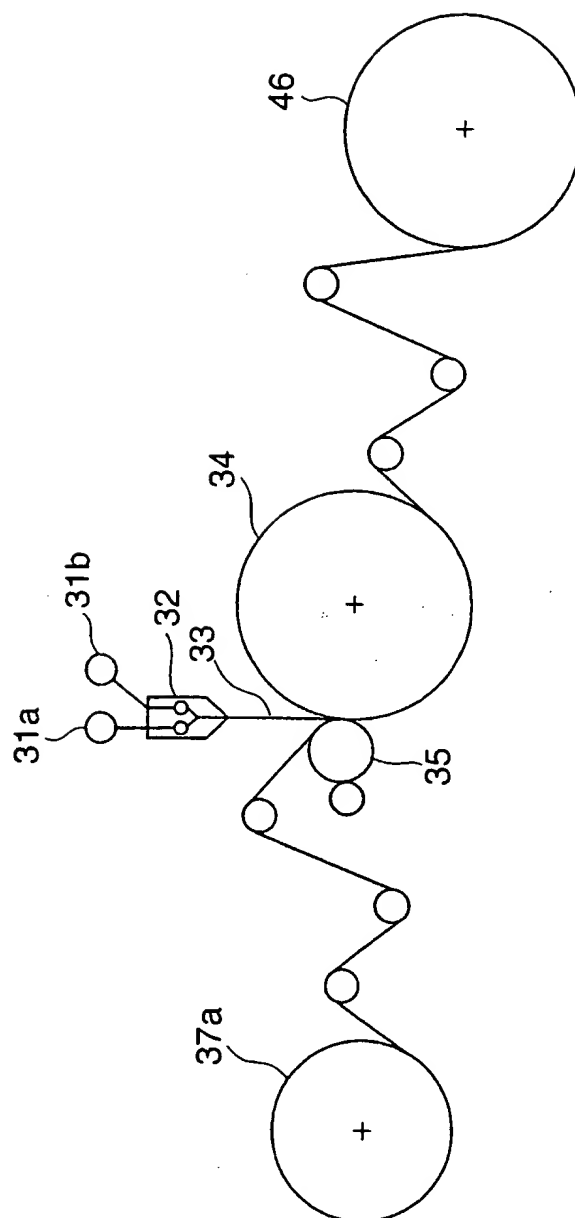


FIG.12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁷ H01M2/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁷ H01M2/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 11-224652, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 17 August, 1999 (17.08.99) (Family: none)	1-76
A	JP, 11-345599, A (TDK Corporation), 14 December, 1999 (14.12.99) (Family: none)	1-76
E, X	JP, 2001-35453, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 09 February, 2001 (09.02.01) (Family: none)	1-76
E, X	JP, 2001-57181, A (TOYO ALUMINIUM K.K.), 27 February, 2001 (27.02.01) (Family: none)	1-76

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 March, 2001 (02.03.01)

Date of mailing of the international search report
13 March, 2001 (13.03.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01M2/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01M2/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 11-224652, A (松下電器産業株式会社), 17. 8月. 1999 (17. 08. 99) (ファミリーなし)	1-76
A	JP, 11-345599, A (ティーディーケー株式会社), 14. 12月. 1999 (14. 12. 99) (ファミリーなし)	1-76
E, X	JP, 2001-35453, A (大日本印刷株式会社), 9. 2月. 2001 (09. 02. 01) (ファミリーなし)	1-76

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 03. 01

国際調査報告の発送日

13.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博



4 X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	JP, 2001-57181, A(東洋アルミニウム株式会社), 27. 2月. 2001 (27. 02. 2001) (ファミリーなし)	1-76

THIS PAGE BLANK (USPTO)